

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026883 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07F 7/21, C08F 4/40, C08G 77/38, 77/442
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011856
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 17 日 (17.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 JP2002-270429  
2002 年 9 月 17 日 (17.09.2002) JP  
特願 JP2003-129350  
2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府 北区 中之島三丁目 6 番 3 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山廣 幹夫 (YAMAHIRO, Mikio) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 5-1 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 及川 尚夫 (OIKAWA, Hisao) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 吉田 一浩 (YOSHIDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 伊藤 賢哉 (ITO, Kenya) [JP/JP];

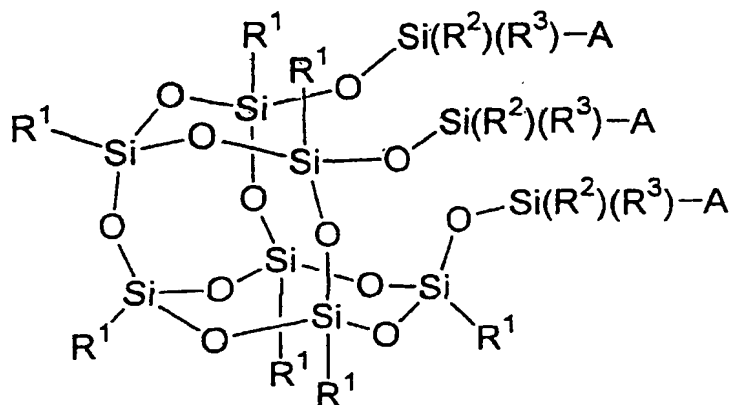
〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 山本 泰弘 (YAMAMOTO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 田中 雅美 (TANAKA, Masami) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 大竹 伸昌 (OOTAKE, Nobumasa) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 渡辺 健一 (WATANABE, Kenichi) [JP/JP]; 〒236-8605 神奈川県 横浜市 金沢区 大川 51 チッソ株式会社 横浜研究所 Kanagawa (JP). 大野 工司 (OHNO, Kohji) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1 Kyoto (JP). 辻井 敬亘 (TSUJII, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1 Kyoto (JP). 福田 猛 (FUKUDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門 1 Kyoto (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILICON COMPOUND

(54) 発明の名称: ケイ素化合物



(1)

(57) Abstract: A silsesquioxane derivative represented by the formula (1): (1) wherein R<sup>1</sup> is hydrogen, alkyl, aryl, or arylalkyl; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> each is alkyl, phenyl, or cyclohexyl; and A is a group having the ability to cause monomers to begin to polymerize. When the silsesquioxane derivative is used to form a polymer, a new organic/inorganic composite material is obtained.

[続葉有]

WO 2004/026883 A1

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

The diagram shows a cage-like structure composed of eight silicon (Si) atoms and twelve oxygen (O) atoms. The silicon atoms are arranged in a cubic-like pattern, with oxygen atoms bridging them. Each silicon atom is bonded to one or more substituents. The substituents are labeled as follows:  $R^1$  (on the left and bottom silicon atoms),  $R^2$  and  $R^3$  (on the top and right silicon atoms), and  $A$  (on the top and right silicon atoms, attached to the oxygen bridge). The structure is a silsesquioxane cage, specifically a  $\text{Si}_8\text{O}_{12}$  cage with various substituents.

本発明のシルセスキオキサン誘導体を用いて、重合体を形成することにより、新たな有機—無機複合材料が得られる。

## 明 細 書

## ケイ素化合物

## 5    [技術分野]

本発明は、付加重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、その製造法およびこれを用いて得られる重合体に関する。

## [背景技術]

- 10    重合体は、汎用的な構造形成材料としてのみならず、高度な機能や性能を有する高付加価値型材料として様々な分野で利用されるようになってきた。それに伴い、高分子材料を精密な設計のもとに製造することの重要性が増している。シルセスキオキサンを無機成分として含む有機－無機複合材料として、ジメチルシロキシ基を有するかご型のシルセスキオキサン誘導体が注目されている。これは、
- 15    有機／無機ハイブリッド材料の前駆体、低誘電材料、光学結晶、液晶材料などへの利用が期待されているためであり、その理由はこのシルセスキオキサン誘導体がシリカやゼオライトに似た構造を有することにある。そして、ジメチルシロキシ基に水酸基（文献１）、エポキシ基（文献２）またはメタクリロイルオキシ基（文献３）が結合したかご型シルセスキオキサンが報告されている。これらの官
- 20    能基を利用して、有機重合体とシルセスキオキサンとの、いわゆる有機－無機複合材料が調製されている。メタクリロイルオキシ基を有するかご型シルセスキオキサンを、単独でまたは他のアクリル系単量体の共存下でラジカル重合させることにより、有機－無機複合材料を得ることができる。

- 高分子材料の機能を目的に合わせて最適化するためには、重合体の分子的な性質や分子集合体としての性質を精密に解析することが必要であり、そのためには構造の明確な重合体を用いなければならない。しかしながら、従来の有機－無機複合材料は、上記の複合材料を含めて、構造制御された重合体を有機成分として
- 25

含んでいない。多くはシルセスキオキサンと有機重合体との機械的なブレンド等により得られているので、複合体の分子集合体としての構造を制御することは極めて困難であった。そこで、重合開始剤を用いることによって重合体の構造を制御することが試みられるようになった。文献4には、 $\alpha$ -ハロエステル基がスチレン系単量体およびメタアクリル酸系単量体に対する、リビングラジカル重合の良好な開始剤であることが開示されているが、 $\alpha$ -ハロエステル基を有するシルセスキオキサン誘導体は、現在まで知られていなかった。

文献1 : J. Am. Chem. Soc., 122 (2000), 6979-

文献2 : Chemistry of Materials, 8 (1996), 1592-

10 文献3 : Macromolecules, 29 (1996), 2327-

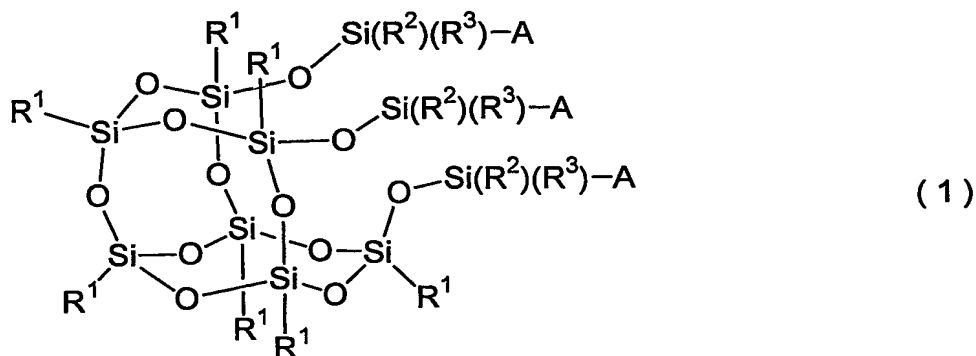
文献4 : Chem. Rev., 101, 2921-2990 (2001)

#### [発明の開示]

15 本発明者らは、広い範囲の付加重合性単量体に対してリビングラジカル重合開始能を有する新規なケイ素化合物を見いだした。そして、このケイ素化合物が、従来の有機-無機複合材料に関する上記の問題点を解決するために有効であることを知った。即ち、本発明は下記の構成を有する。

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物：

20



ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1~40であり、任意の水素が

フッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aは単量体に対する重合開始能を有する基である。

[2] [1] 項に記載の式(1)において、それぞれの $\text{R}^1$  が水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aが単量体に対するリビングラジカル重合開始能を有する基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

[3] [1] 項に記載の式(1)において、それぞれの $\text{R}^1$  が水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよ

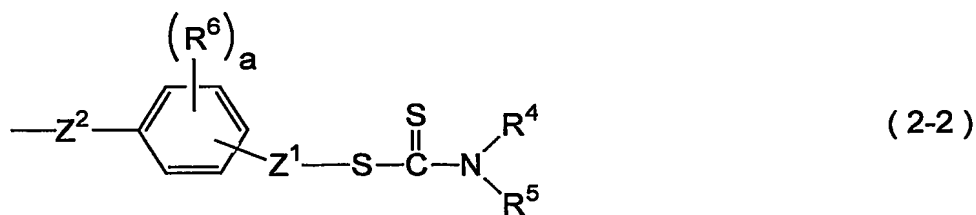
びシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aが式（2-1）、式（2-2）および式（2-3）のいずれかで示される基である、[1]項に記載のケイ素化合物：



5

ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^2$  は炭素原子の数が2～10であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCO---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；Xはハロゲンであり；そして、ベンゼン環への $Z^1$ の結合位置は $Z^2$ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$ の結合位置は $Z^1$ および $Z^2$ のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

10



15

ここに、 $R^4$  および $R^5$  は独立して水素、1～12の炭素原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして $R^4$  および $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $Z^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^2$  は炭素原子の数が2～10であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCO---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～

20

2の整数であり；そして、ベンゼン環への $Z^1$ の結合位置は $Z^2$ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$ の結合位置は $Z^1$ および $Z^2$ のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；



5

ここに、 $Z^4$ は2～20の炭素原子を有するアルキレンまたは3～8の炭素原子を有するアルケニレンであり、そしてこれらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---O---}$ で置き換えられてもよく； $R^7$ は水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリール、または

10 7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $R^8$ は1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリールまたは7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり；そして、 $X^1$ はハロゲンである。

[4] それぞれの $R^1$ が水素および炭素原子の数が1～30であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキルから独立して選択される基

15 である、[3]項に記載のケイ素化合物。

[5] それぞれの $R^1$ が炭素原子の数が2～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルケニルおよび炭素原子の数が1～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $\text{---CH}_2\text{---}$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキルから独立して選択される基である、[3]項に記載のケイ素化合物。

20

[6] それぞれの $R^1$ が任意の水素がハロゲンまたは1～10の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよび非置換のナフチルから

25 独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意

の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよい異なる基であってもよい、[3]項に記載のケイ素化合物。

- 5        [7]    それぞれの $R^1$  が任意の水素がハロゲンまたは1～12の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～12であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；フェニル基の置換基で
- 10    あるアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、フェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよい異なる基であってもよい、[3]項に記載のケイ素化合物。
- 15        [8]    それぞれの $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が
- 20    1～8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；そして、フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよい異なる基であってもよい、[3]項に記載のケイ素化合物。
- 25        [9]    すべての $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、



シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が  
5 1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；そして、フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であつてもよいし異なる基であつてもよい、[3]項に記載のケイ素化合物。

10 [10] すべての $\text{R}^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基である、[3]項に記載のケイ素化合物。

15 [11] すべての $\text{R}^1$  がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり、そして $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  がメチルである、[3]項に記載のケイ素化合物。

20 [12] すべての $\text{R}^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～8であつて任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一  
25 の基であり；フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であつてもよいし異なる基であつてもよく；そして、Aが式(2-1)で示される基である、[3]項に記載のケイ素化

合物。

[13] すべての $R^1$ がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-1)で示される基であり；式(2-1)における $Z^2$ が $Z^3-C_2H_4-$ であり；そして、 $Z^3$ が単結合、または炭素原子の数が1~8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよいアルキレンである、[3]項に記載のケイ素化合物。

[14] すべての $R^1$ がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり； $R^2$ および $R^3$ がメチルであり；Aが式(2-1)で示される基であり；そして、式(2-1)において、 $Z^1$ が $-CH_2-$ であり、 $Z^2$ が $-C_2H_4-$ であり、Xが塩素または臭素であり、そしてaが0である、[3]項に記載のケイ素化合物。

[15] すべての $R^1$ が炭素原子の数が1~8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1~4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1~8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよく；そして、Aが式(2-2)で示される基である、[3]項に記載のケイ素化合物。

[16] すべての $R^1$ がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2

ーメチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-2)で示される基であり；そして、式(2-2)において、 $Z^2$  が  $Z^3 - C_2H_4 -$  であり、 $Z^3$  が単結合または炭素原子の数が1~8であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンである、[3]項に記載のケイ素化合物。

[17] すべての  $R^1$  がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルであり；Aが式(2-2)で示される基であり；そして、式(2-2)において、 $R^4$  および  $R^5$  がエチルであり、 $Z^1$  が  $-CH_2-$  であり、 $Z^2$  が  $-C_2H_4-$  であり、そしてaが0である、[3]項に記載のケイ素化合物。

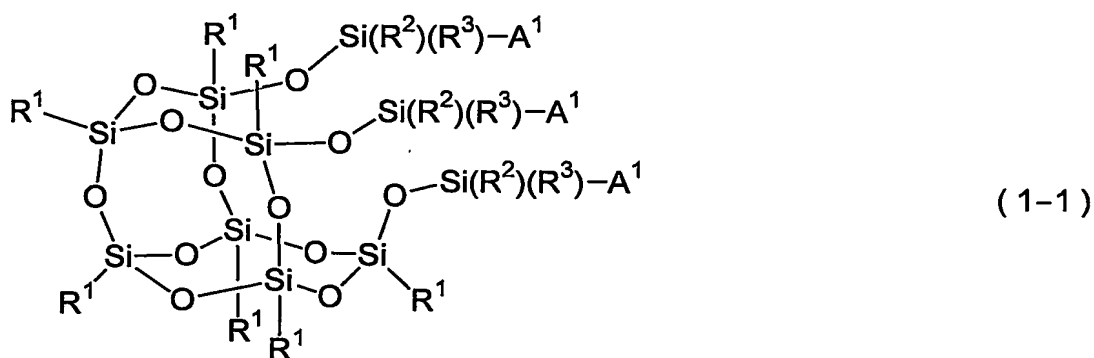
[18] すべての  $R^1$  が炭素原子の数が1~8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1~4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1~8であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が1~8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aが式(2-3)で示される基である、[3]項に記載のケイ素化合物。

[19] すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-3)で示される基であり；

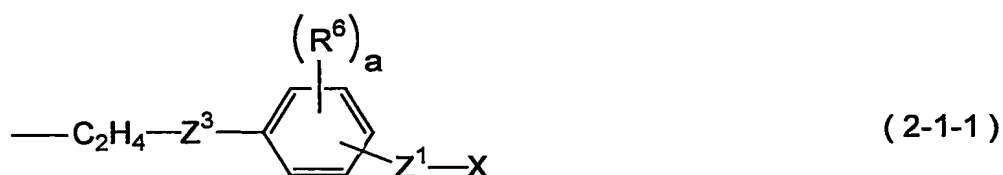
そして、式(2-3)における $Z^4$ が炭素原子の数が2~10であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレンである、[3]項に記載のケイ素化合物。

[20] すべての $R^1$ がフェニルおよび3,3,3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり； $R^2$ および $R^3$ がメチルであり；Aが式(2-3)で示される基であり；そして、式(2-3)において、 $Z^4$ が $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_2H_4-O-C_3H_6-$ であり、 $R^7$ および $R^8$ がメチルであり、そして $X^1$ が臭素である、[3]項に記載のケイ素化合物。

[21] 工程(a)について工程(b)を実施することを特徴とする、式(1-1)で示されるケイ素化合物の製造方法：



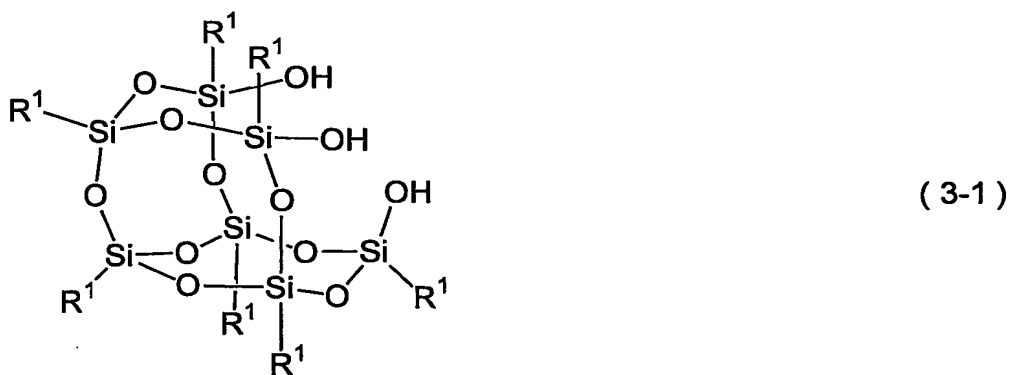
ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1~40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$ および $R^3$ は1~8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^1$ は式(2-1-1)で示される基である：

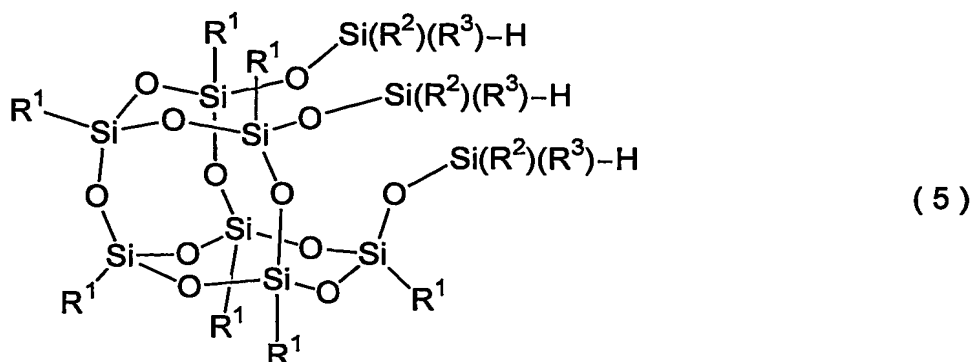


ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が 1 ～ 3 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1 ～ 8 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は 1 ～ 3 の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は 0 ～ 2 の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

10 <工程 (a) >

式(3-1)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることにより、式(5)で示される化合物を得る工程：

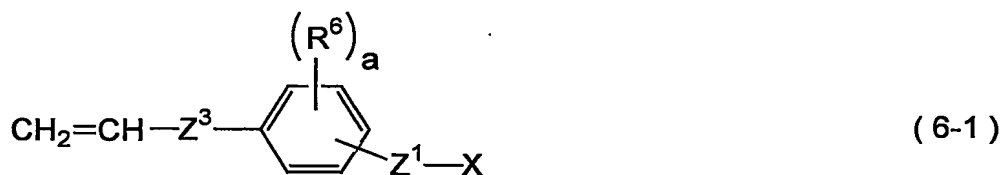




ここに、これらの式における  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、式 (1-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有する；

5 <工程 (b)>

遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-1) で示される化合物を反応させ、式 (1-1) で示されるケイ素化合物を得る工程：



- 10 ここに、この式における記号は式 (2-1-1) におけるそれぞれの記号と同一の意味を有し、置換基の結合位置は式 (2-1-1) における置換基の結合位置と同一である。

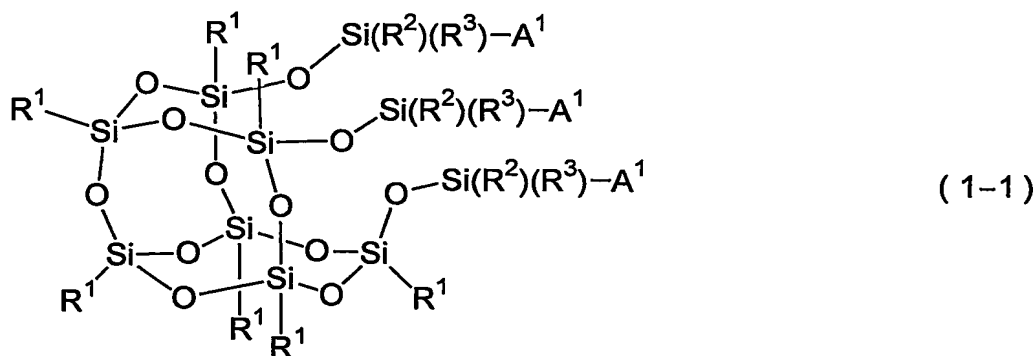
[22] すべての  $R^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニル

15

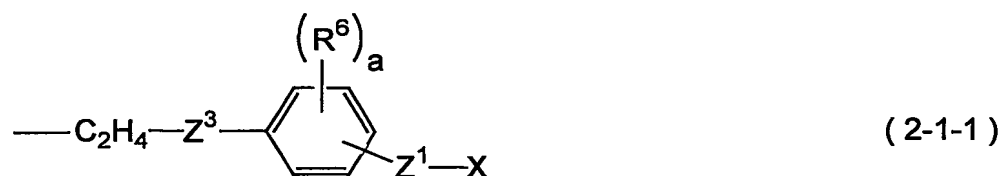
アルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、〔21〕項に記載の製造方法。

〔23〕 すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、〔21〕項に記載の製造方法。

〔24〕 工程（c）について工程（b）を実施することを特徴とする、式（1-1）で示されるケイ素化合物の製造方法：



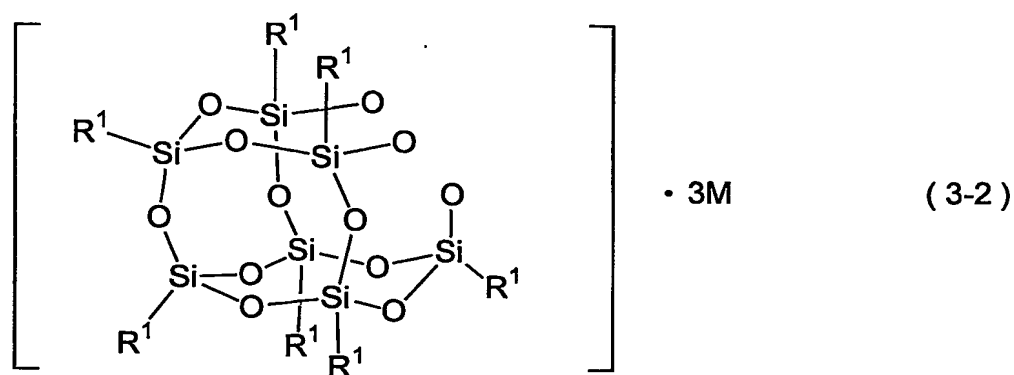
ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が 1～40 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^1$  は式（2-1-1）で示される基である：



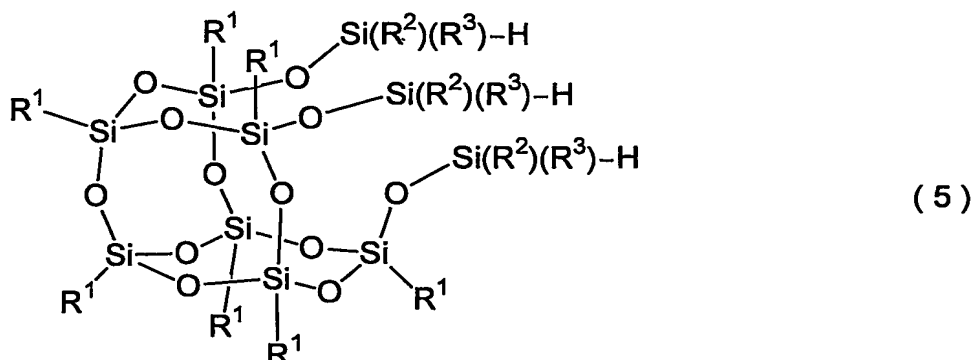
ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が 1 ～ 3 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1 ～ 8 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は 1 ～ 3 の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は 0 ～ 2 の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

10 <工程 (c) >

式(3-2)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることにより、式(5)で示される化合物を得る工程；



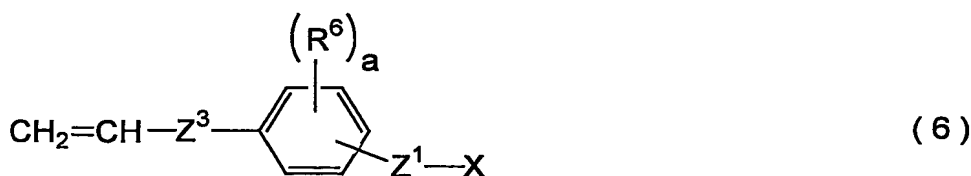




ここに、これらの式にいて、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は式 (1-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；Mは1価のアルカリ金属原子である。

5 <工程 (b) >

遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-1) で示される化合物を反応させ、式 (1-1) で示されるケイ素化合物を得る工程：



- 10 ここに、この式における記号は式 (2-1-1) におけるそれぞれの記号と同一の意味を有し；置換基の結合位置は式 (2-1-1) における置換基の結合位置と同一である。

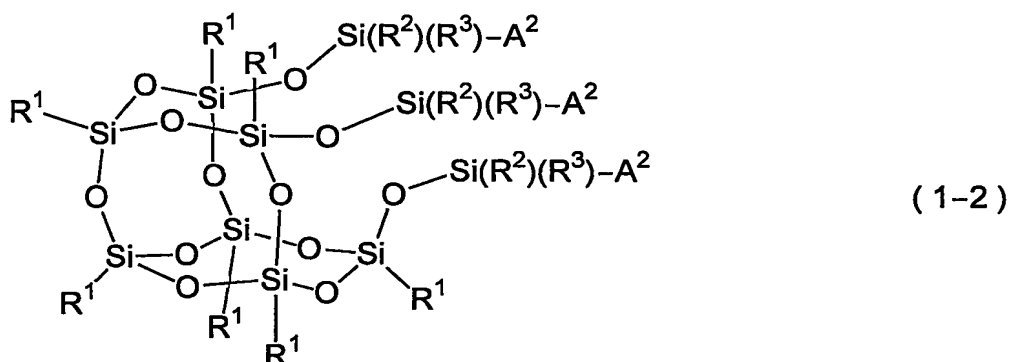
[25] すべての  $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニル

15

アルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、〔24〕項に記載の製造方法。

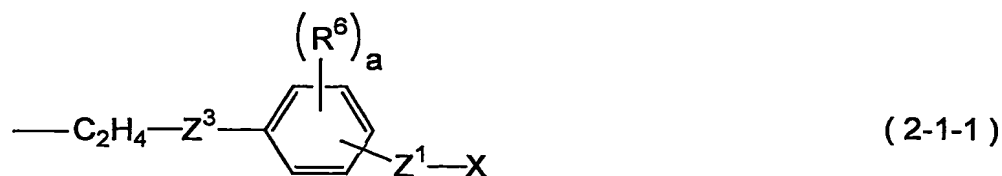
〔26〕 すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、〔24〕項に記載の製造方法。

〔27〕 式(1-1)で示されるケイ素化合物と式(7)で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式(1-2)で示されるケイ素化合物の製造方法：



ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が 1～40 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択され





ここに、Z<sup>1</sup>、Z<sup>3</sup>、R<sup>6</sup> および a は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；X はハロゲンであり；ベンゼン環への Z<sup>1</sup> および R<sup>6</sup> の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一である；



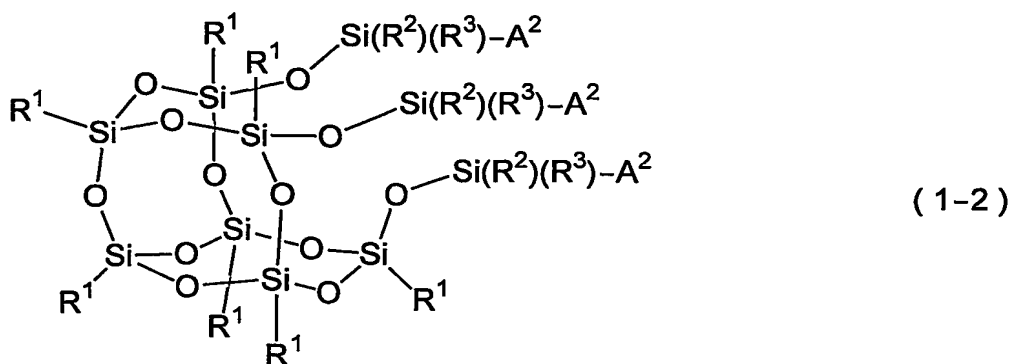
ここに、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；M<sup>1</sup> は周期律表第 1 族または第 2 族の金属元素であり；そして、p は M の原子価と同じ値である。

[28] すべての R<sup>1</sup> が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$ 、 $\text{---CH=CH---}$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、[27] 項に記載の製造方法。

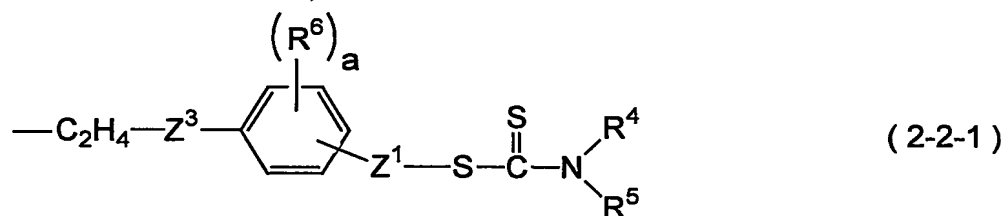
[29] すべての R<sup>1</sup> がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2

ーメチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、[27] 項に記載の製造方法。

- 5      [30]    工程 (a) または工程 (c) によって式 (5) で示される化合物を得、さらに工程 (d) について工程 (e) を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法：



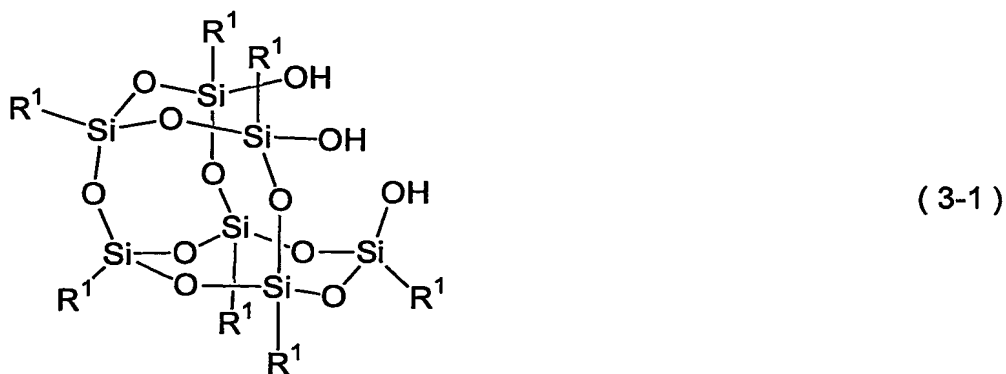
- 10    ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が 1～40 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$
- 15    または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^2$  は式 (2-2-1) で示される基である：

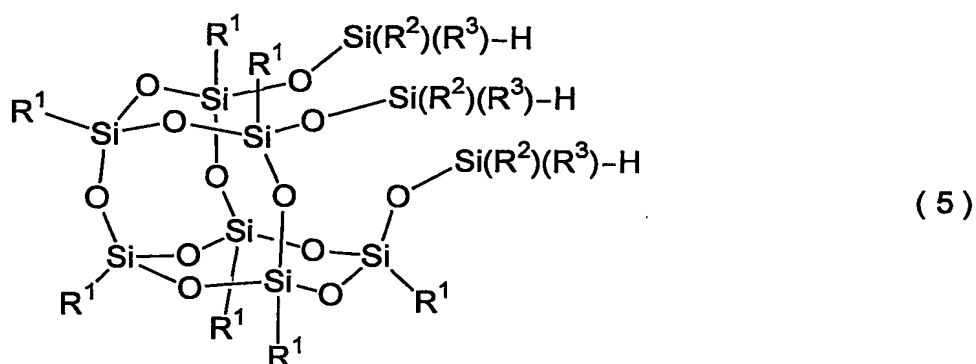


- ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が 1～3 であって任意の  $\text{—CH}_2\text{—}$  が  $\text{—O—}$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1～8 であって任意の  $\text{—CH}_2\text{—}$  が  $\text{—O—}$ 、 $\text{—COO—}$  または  $\text{—OCO—}$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、1～12 の炭素原子を有するアルキル、5～10 の炭素原子を有するシクロアルキルまたは 6～10 の炭素原子を有するアリールであり、そして  $R^4$  および  $R^5$  は互いに結合して N と共に環を形成してもよく； $R^6$  は 1～3 の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は 0～2 の整数であり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

<工程 (a)>

- 式 (3-1) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることにより、式 (5) で示される化合物を得る工程：

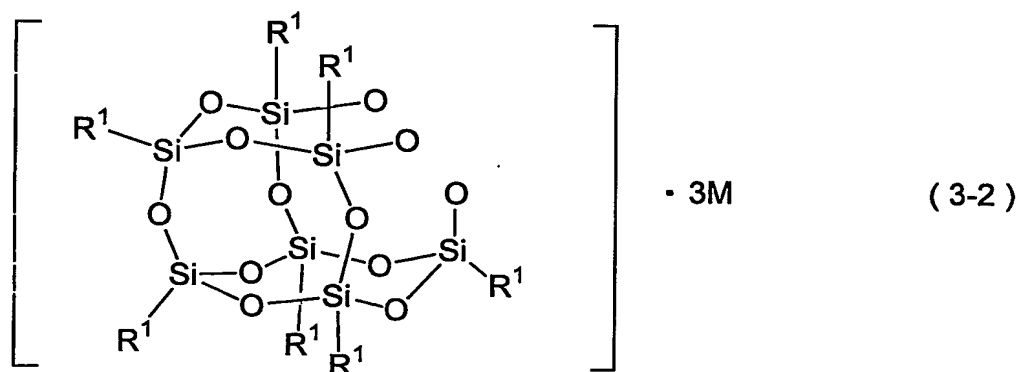




- 5 ここに、これらの式における  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、式 (1-2) におけるこれらの記号と同一の意味を有する；

<工程 (c)>

式 (3-2) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることにより、式 (5) で示される化合物を得る工程：



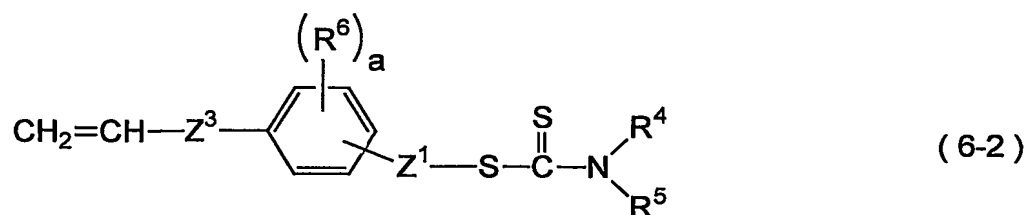
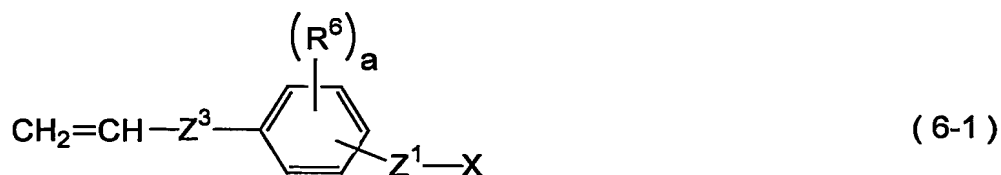
ここに、 $R^1$  は式 (1-2) における  $R^1$  と同一の意味を有し、Mは1価のアル

カリ金属原子である；

<工程 (d) >

式 (6-1) で示される化合物と式 (7) で示される化合物とを反応させて、式 (6-2) で示される化合物を得る工程。

5



ここに、これらの式における  $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $a$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；ベンゼン環への  $\text{Z}^1$  および  $\text{R}^6$  の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一であり； $\text{X}$  はハロゲンであり； $\text{M}^1$  は周期律表第1族または第2族の金属元素であり；そして、 $p$  は  $\text{M}^1$  の原子価と同じ値である；

<工程 (e) >

15 遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-2) で示される化合物を反応させ、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程。

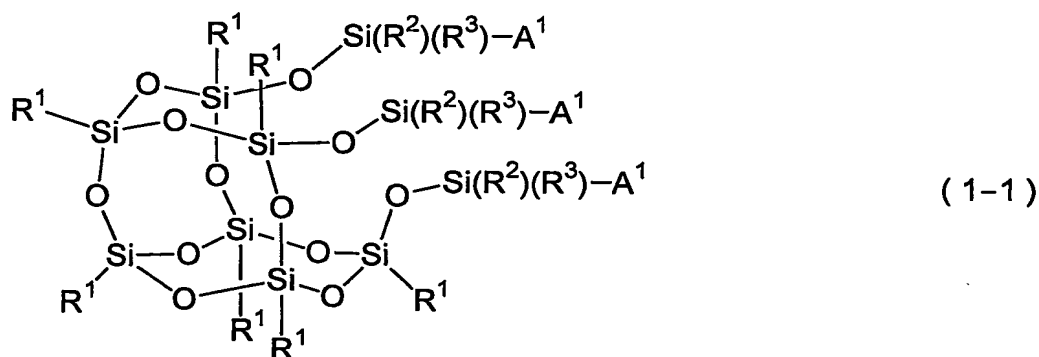
[31] すべての  $\text{R}^1$  が炭素原子の数が1~8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$



- 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、[30]項に記載の製造方法。

- [32] すべてのR<sup>1</sup> がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> がメチルである、[30]項に記載の製造方法。

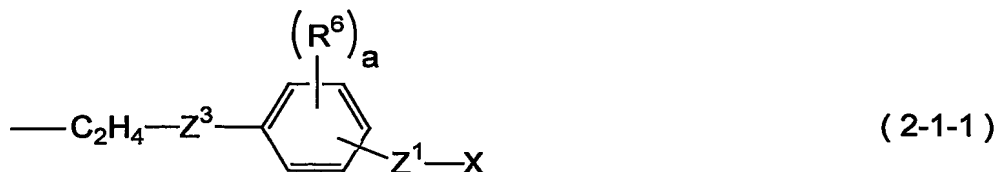
- [33] 工程(f)に次いで工程(g)を実施することを特徴とする、式(1-1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



- ここに、それぞれのR<sup>1</sup> は水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—、—CH=C—H—、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—

—または—CH=CH—で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および $R^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^1$  は式（2-1-1）で示される基である：

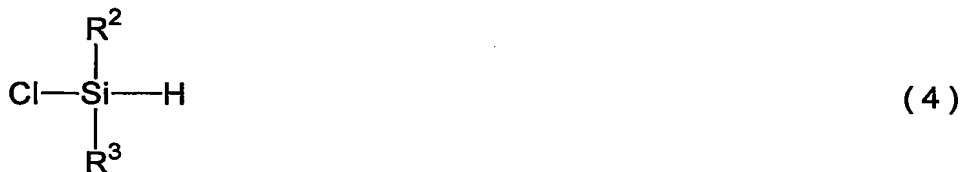
5

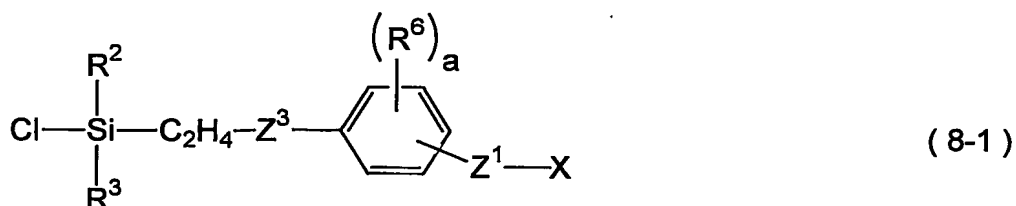
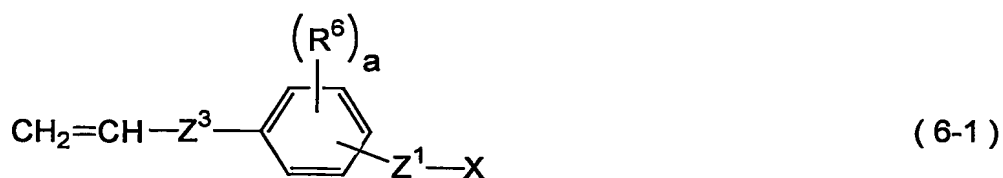


ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が1～8であって任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への $Z^1$  の結合位置は $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は $Z^1$  および $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

<工程（f）>

- 15 遷移金属触媒の存在下で、式（4）で示される化合物と式（6-1）で示される化合物とを反応させて、式（8-1）で示される化合物を得る工程：

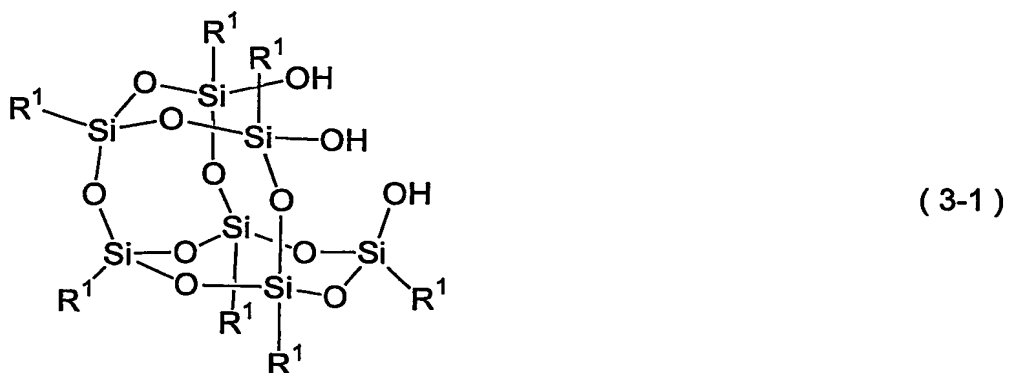


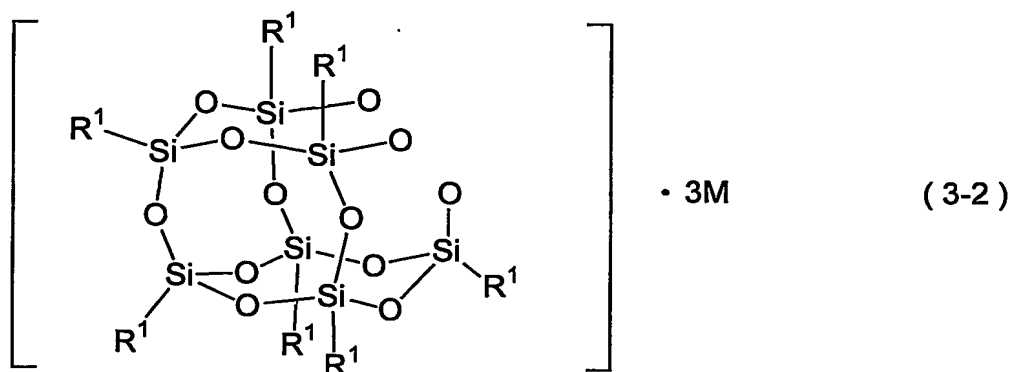


- ここに、これらの式において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は式(1-1)におけるこれらの記号と同一の意味を有し； $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{R}^6$ および $a$ は式(2-1-1)におけるこれらの記号と同一の意味を有し；ベンゼン環への $\text{Z}^1$ および $\text{R}^6$ の結合位置は式(2-1-1)におけるこれらの結合位置と同一であり； $\text{X}$ はハロゲンである；

<工程(g)>

- 10 式(8-1)で示される化合物と、式(3-1)で示される化合物または式(3-2)で示される化合物とを反応させて、式(1-1)で示されるケイ素化合物を得る工程：

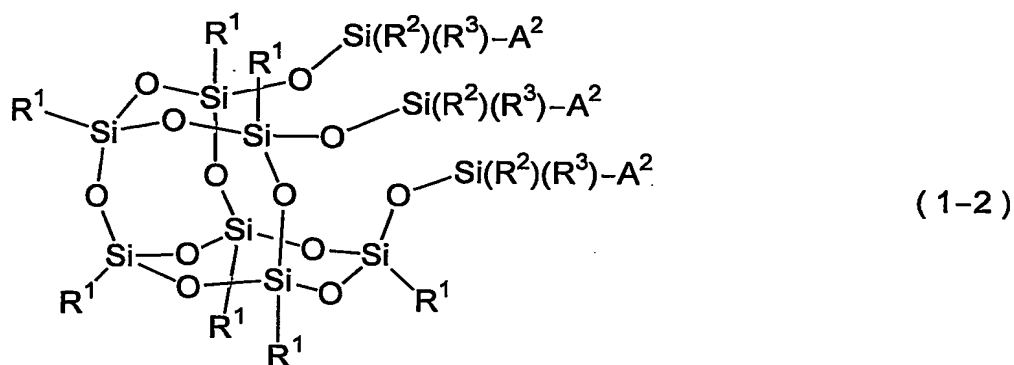




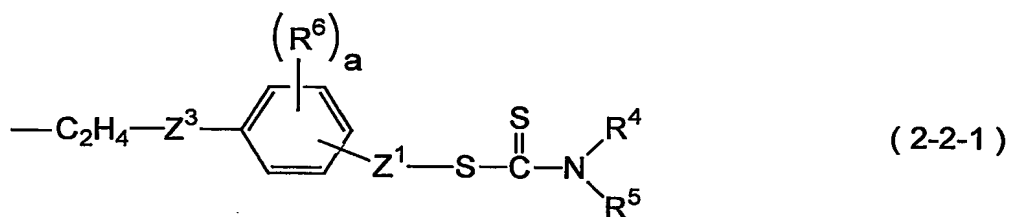
ここに、これらの式において、 $R^1$  は式 (1-1) における  $R^1$  と同一の意味を有し； $M$  は 1 価のアルカリ金属原子である。

- 5        [34]    すべての  $R^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有する
- 10    アルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、[33] 項に記載の製造方法。
- 15        [35]    すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、[33] 項に記載の製造方法。
- 20        [36]    工程 (d) によって式 (6-2) で示される化合物を得、さらに工程 (h) に次いで工程 (i) を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示

されるケイ素化合物の製造方法：



- ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が  $1 \sim 40$  であり、任意の水素が  
 5 フッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}$   
 $\text{H}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアル  
 キル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基  
 と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}$   
 $-\text{O}-$  または  $-\text{CH}=\text{CH}-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるア  
 10 リールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は  $1 \sim 8$  の炭  
 素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択され  
 る基であり；そして、 $A^2$  は式 (2-2-1) で示される基である：



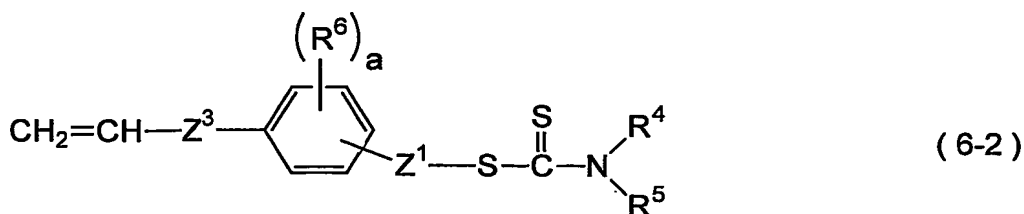
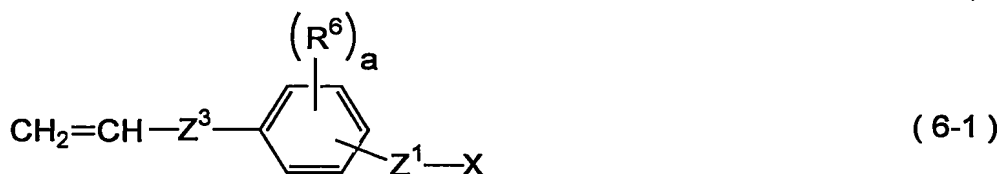
- 15 ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が  $1 \sim 3$  であって任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$  で置き  
 換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合または炭素原子の数が  $1 \sim 8$   
 であって任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  または  $-\text{OCO}-$  で置き換えら  
 れてもよいアルキレンであり； $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、 $1 \sim 12$  の炭素

- 原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして $R^4$  および $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；そして、ベンゼン環への $Z^1$  の結合位置は $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は $Z^1$  および $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

<工程 (d) >

式 (6-1) で示される化合物と式 (7) で示される化合物とを反応させて、式 (6-2) で示される化合物を得る工程。

10



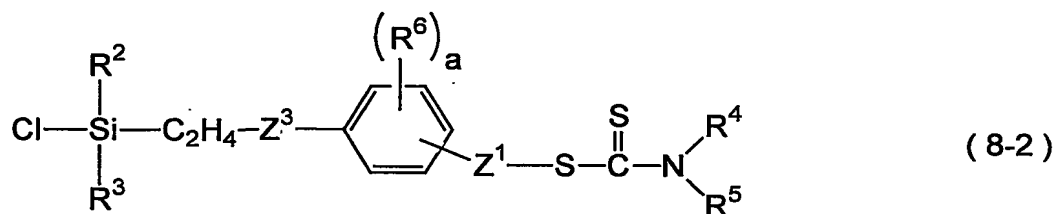
- ここに、これらの式における $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $R^6$ 、 $a$ 、 $R^4$  および $R^5$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；ベンゼン環への $Z^1$  および $R^6$  の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一であり；X はハロゲンであり； $M^1$  は周期律表第1族または第2族の金属元素であり；そして、 $p$  は $M^1$  の原子価と同じ値である；

## &lt;工程 (h) &gt;

遷移金属触媒の存在下で、式 (6-2) で示される化合物と式 (4) で示される化合物とを反応させ、式 (8-2) で示される化合物を得る工程：



5

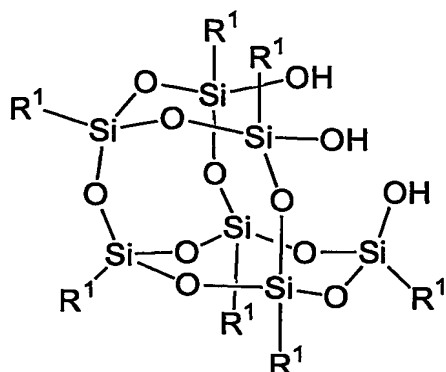


ここに、これらの式において、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は式 (1-2) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；その他の記号は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；そして、ベンゼン環へのZ<sup>1</sup> およびR<sup>6</sup> の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一である；

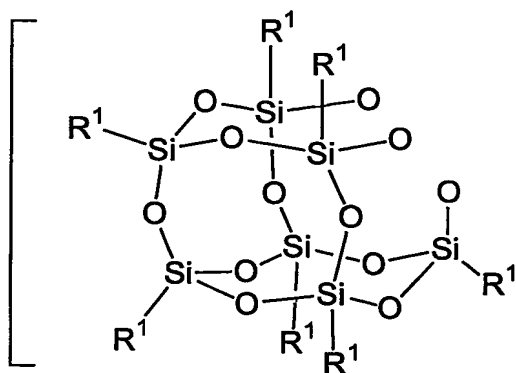
10

## &lt;工程 (i) &gt;

式 (8-2) で示される化合物と、式 (3-1) で示される化合物または式 (3-2) で示される化合物とを反応させて、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程：



(3-1)



· 3M

(3-2)

- 5   ここに、これらの式において、 $R^1$  は式 (1-2) における  $R^1$  と同一の意味を有し；そして、Mは1価のアルカリ金属原子である。

[37]   すべての  $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であ

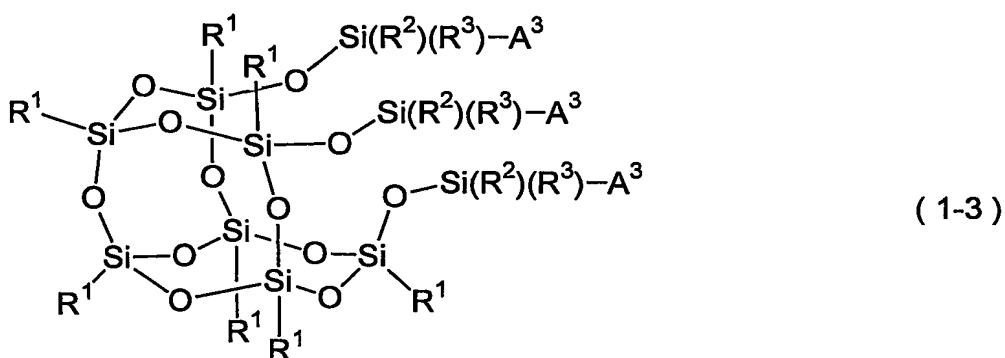
15



る、[36] 項に記載の製造方法。

[38] すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、[36] 項に記載の製造方法。

[39] 式(9)で示される化合物に式(10)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(1-3)で示されるケイ素化合物の製造方法：



10

ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^3$  は式(2-3)で示される基である：

15



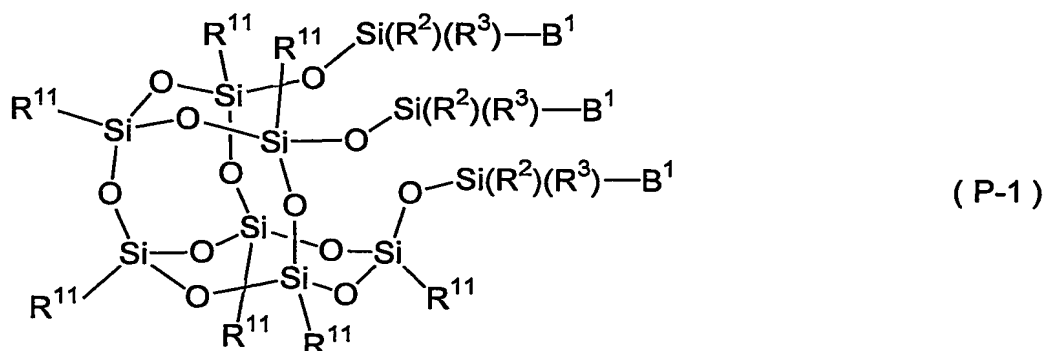
素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、[39] 項に記載の製造方法。

[41] すべての $\text{R}^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  がメチルである、[39] 項に記載の製造方法。

[42] [1] 項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

[43] [3] 項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

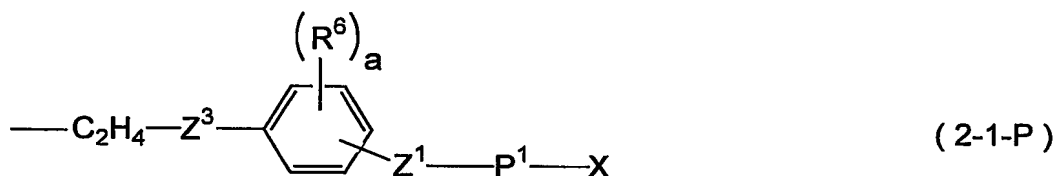
[44] 式(P-1)で示される重合体。



ここに、すべての $\text{R}^1$  は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で

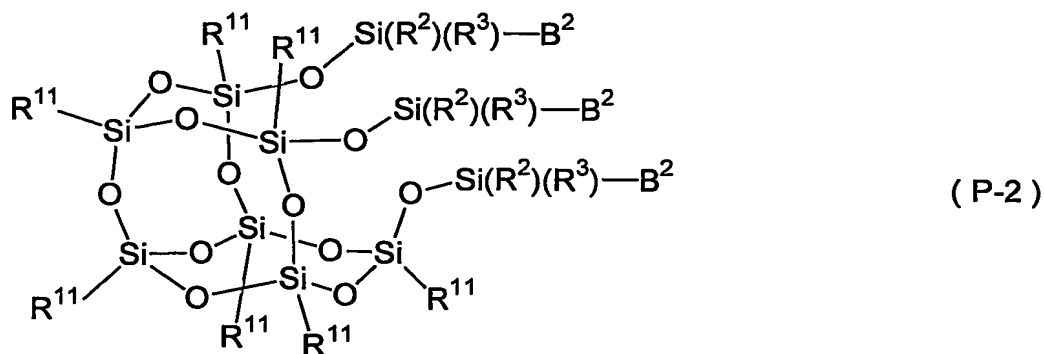
- 置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $\text{B}^1$  は式(2-1-P)で示される基である：

10

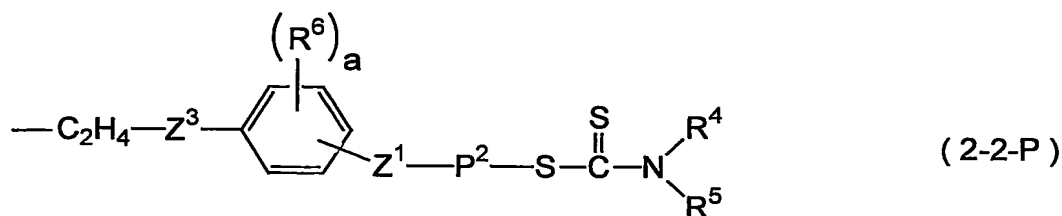


- ここに、 $\text{Z}^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{Z}^3$  は単結合、または炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{R}^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり； $\text{X}$  はハロゲンであり；ベンゼン環への $\text{Z}^1$  の結合位置は $\text{Z}^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $\text{R}^6$  の結合位置は $\text{Z}^1$  および $\text{Z}^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置であり；そして、 $\text{P}^1$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

[45] 式(P-2)で示される重合体。



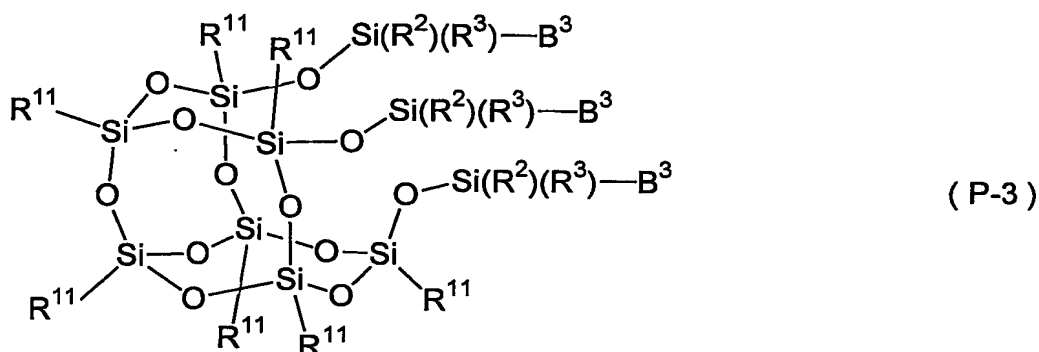
- ここに、すべての $R^{11}$ は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$ および $R^3$ は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $B^2$ は式(2-2-P)で示される基である：



ここに、 $Z^1$ は炭素原子の数が1～3であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$ は単結合または炭素原子の数が1～8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えら

れてもよいアルキレンであり； $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、1～12の炭素原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして  $R^4$  および  $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置であり；そして、 $P^2$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

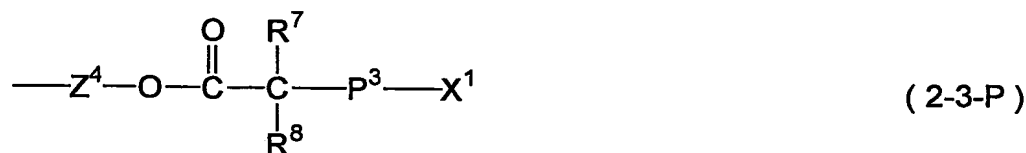
〔46〕 式（P-3）で示される重合体。



ここに、すべての  $R^{11}$  は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $B^3$  は式（2-3-P）で示される基である：

15

20



ここに、 $Z^4$  は 2 ～ 20 の炭素原子を有するアルキレンまたは 3 ～ 8 の炭素原子を有するアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおける  
 5 任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  は  $\text{---O---}$  で置き換えられてもよく； $R^7$  は水素、1 ～ 20 の炭素原子を有するアルキル、6 ～ 20 の炭素原子を有するアリールまたは 7 ～ 20 の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $R^8$  は 1 ～ 20 の炭素原子を有するアルキル、6 ～ 20 の炭素原子を有するアリールまたは 7 ～ 20 の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $X^1$  はハロゲンであり；そして、 $P^3$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。  
 10

〔47〕 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、〔44〕項に記載の重合体。

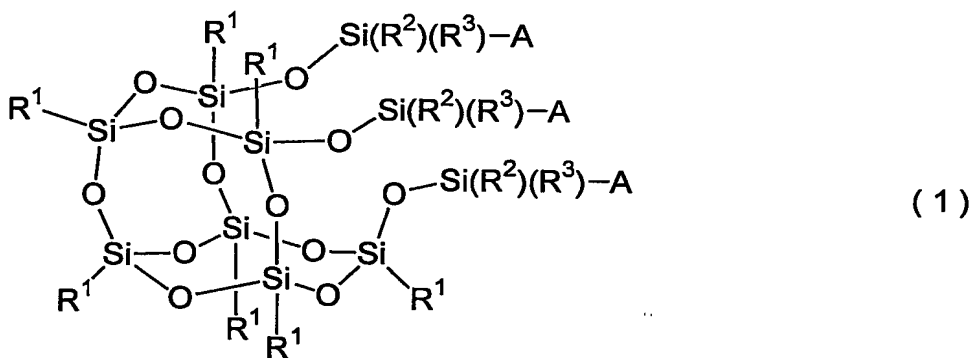
〔48〕 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、〔45〕項に記載の重合体。

15 〔49〕 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、〔46〕項に記載の重合体。

まず、本発明で用いる用語について説明する。「任意の」は、位置だけでなく  
 20 個数についても任意に選択できることを意味するが、個数が 0 である場合を含まない。任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$  で置き換えられてもよいと記述するときには、連続する複数の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$  で置き換えられる場合を含まない。例えば、任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$  または  $\text{---CH=CH---}$  で置き換えられてもよいアルキルには、アルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アルケニル、アルキルオ  
 25 キシアルケニルおよびアルケニルオキシアルキルが含まれる。アルキルおよびア

ルキレンは、いずれも直鎖の基であってよいし、分岐された基であってよい。このことは、任意の $-CH_2-$ が他の2価基で置き換えられる場合にも適用される。例えば、前記のアルキルオキシアルケニルおよびアルケニルオキシアルキルにおけるアルキル、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれも、直鎖の基であってよいし、分岐された基であってよい。シクロアルキルおよびシクロアルケニルは、どちらも架橋環構造の基であってよいし、そうでなくてもよい。(メタ)アクリル酸誘導体は、アクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体の総称として用いられる。(メタ)アクリレートは、アクリレートおよびメタクリレートの総称として用いられる。(メタ)アクリロイルオキシは、アクリロイルオキシおよびメタアクリロイルオキシの総称として用いられる。

本発明のケイ素化合物は式(1)で示される。以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物についても、同様の簡略化法によって表記することがある。



式(1)におけるそれぞれの $R^1$ は、水素、アルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアリールアルキルから独立して選択される基である。すべての $R^1$ が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の $R^1$ が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアリールアルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリール



とで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリアルアルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリアルと少なくとも1つのアリアルアルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる $R^1$ を有する化合物(1)は、これを製造する際  
5 に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

$R^1$ がアルキルであるとき、その炭素原子の数は1~40である。好ましい炭素原子の数は1~30である。より好ましい炭素原子の数は1~8である。その  
10 任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このようなアルキルの好ましい例は、1~30の炭素原子を有する非置換のアルキル、2~30の炭素原子を有するアルコキシアルキル、炭素原子の数が1~8であり、そして1つの $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられる  
15 アルキル、2~20の炭素原子を有するアルケニル、3~20の炭素原子を有するアルケニルオキシアルキル、3~20の炭素原子を有するアルキルオキシアルケニル、炭素原子の数が1~8であり、そして1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキル、およびここに挙げたこれらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられる基である。シクロアルキレンおよびシクロアル  
20 ケニレンの好ましい炭素原子の数は3~8である。

1~30の炭素原子を有する非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、  
25 テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシルおよびトリアニルである。

1~30の炭素原子を有するフッ素化アルキルの例は、2-フルオロエチル、

2、2-ジフルオロエチル、3、3、3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオ  
ロプロピル、ノナフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘキシル、トリデカ  
フルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロー1,  
1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロー1H, 1H, 2H, 2H-ド  
5 デシル、およびパーフルオロー1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルである。

2~29の炭素原子を有するアルコキシアルキルおよびフッ素化アルコキシア  
ルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、2-フル  
オロエチルオキシプロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシプロピル、  
2-フルオロー1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2, 2, 3, 3-テ  
10 トラフルオロプロピルオキシプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ  
ピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘプタフ  
ルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘ  
プタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、  
オクタフルオロペンチルオキシプロピル、2-フルオロエチルオキシブチル、2  
15 , 2, 2-トリフルオロエチルオキシブチル、2-フルオロー1-フルオロメチ  
ルエチルオキシブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシブチル、  
2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロイ  
ソプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロブチルオキシブチル、ヘプタフルオロ  
ブチルオキシブチル、オクタフルオロイソブチルオキシブチル、オクタフルオロ  
20 ペンチルオキシブチル、2-フルオロエチルオキシイソブチル、2, 2, 2-ト  
リフルオロエチルオキシイソブチル、2-フルオロー1-フルオロメチルエチル  
オキシイソブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシイソブチル、  
2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオ  
ロイソプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロブチルオキシイソブチル、ヘ  
25 プタフルオロブチルオキシイソブチル、オクタフルオロイソブチルオキシイソブ  
チルおよびオクタフルオロペンチルオキシイソブチルである。

炭素原子の数が1~8であり、そして1つの-CH<sub>2</sub>-がシクロアルキレンで

置き換えられるアルキルの例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビシクロヘプチルおよびシクロオクチルである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられる例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $\beta$ 位の $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられる例である。

2~20の炭素原子を有するアルケニルの例は、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニルおよび21-ドコセニルである。3~20の炭素原子を有するアルケニルオキシアルキルの例はアリルオキシウンデシルである。炭素原子の数が1~8であり、そして1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキルの例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イルおよび4-シクロオクテニルである。

式(1)における $R^1$ が置換もしくは非置換のアリールである場合の好ましい例は、任意の水素がハロゲンまたは1~10の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよび非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。フェニルの置換基であるアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、好ましいアリールの更に具体的な例は、フェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、少なくとも1つの $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられるアルキルを置換基として有するフェニル、およびこれらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられる基である。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと表記するときは、非置換のフェニルを意味する。

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニルお

よび4-プロモフェニルである。

アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニルおよび2, 4, 6-トリ(1-メチルエチル)フェニルである。

アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシルオキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニルおよび4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルである。アルケニルフェニルの例は、4-ビニルフェニル、4-(1-メチルビニル)フェニルおよび4-(3-ブテニル)フェニルである。

少なくとも1つの $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられるアルキルを置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルビニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニルおよびターフェニルである。4-(2-フェニルビニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1つの $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1つの $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられる例である。

水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられるフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-プロモ-4-メチルフェニル、2, 5

ージブロモー4ーメチルフェニル、3, 5ージブロモー4ーメチルフェニル、2  
、3ージフルオロー4ーメチルフェニル、3ークロロー4ーメトキシフェニル、  
3ープロモー4ーメトキシフェニル、3, 5ージブロモー4ーメトキシフェニル、  
2, 3ージフルオロー4ーメトキシフェニル、2, 3ージフルオロー4ーエトキ  
5 シフェニル、2, 3ージフルオロー4ープロポキシフェニルおよび4ービニルー  
2, 3, 5, 6ーテトラフルオロフェニルである。

次に、式(1)における $R^1$ が置換もしくは非置換のアリールアルキルである  
場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレン基において、任意の水素はフ  
10 ッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=$   
 $CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアル  
キルである。このとき、フェニル基の任意の水素はハロゲンまたは1~12の炭  
素原子を有するアルキルで置き換えられてもよい。このアルキルにおいて、任意  
の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=$   
15  $CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。そして、  
アルキレン基の好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8  
である。

非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2ーフェニルエチル、3  
ーフェニルプロピル、4ーフェニルブチル、5ーフェニルペンチル、6ーフェニ  
20 ルヘキシル、11ーフェニルウンデシル、1ーフェニルエチル、2ーフェニルブ  
ロピル、1ーメチルー2ーフェニルエチル、1ーフェニルプロピル、3ーフェニ  
ルブチル、1ーメチルー3ーフェニルプロピル、2ーフェニルブチル、2ーメチ  
ルー2ーフェニルプロピルおよび1ーフェニルヘキシルである。

フェニル基の少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられるフェニルアルキ  
25 ルの例は、4ーフルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6ーペンタフルオロ  
フェニルメチル、2ー(2, 3, 4, 5, 6ーペンタフルオロフェニル)エチル、  
3ー(2, 3, 4, 5, 6ーペンタフルオロフェニル)プロピル、2ー(2ーフ

ルオロフェニル) プロピルおよび 2-(4-フルオロフェニル) プロピルである。

フェニル基の少なくとも 1 つの水素が塩素で置き換えられるフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル) エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル) エチル、3-(3-クロロフェニル) プロピル、3-(4-クロロフェニル) プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル) プロピル、4-(2-クロロフェニル) ブチル、4-(3-クロロフェニル) ブチル、4-(4-クロロフェニル) ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1-(3-クロロフェニル) エチル、1-(4-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) プロピル、2-(2-クロロフェニル) プロピルおよび 1-(4-クロロフェニル) ブチルである。

フェニル基の少なくとも 1 つの水素が臭素で置き換えられるフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル) エチル、3-(4-ブロモフェニル) プロピル、3-(3-ブロモフェニル) プロピル、4-(4-ブロモフェニル) ブチル、1-(4-ブロモフェニル) エチル、2-(2-ブロモフェニル) プロピルおよび 2-(4-ブロモフェニル) プロピルである。

フェニル基の少なくとも 1 つの水素が 1~12 の炭素原子を有するアルキルで置き換えられるフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチ

- ルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、  
3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-(  
3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)エチル、2-(  
4-エチルフェニル)エチル、2-(3-エチルフェニル)エチル、1-(4-  
5 メチルフェニル)エチル、1-(3-メチルフェニル)エチル、1-(2-メチ  
ルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)プロピル、2-(2-メチル  
フェニル)プロピル、2-(4-エチルフェニル)プロピル、2-(2-エチル  
フェニル)プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2,  
5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロピル、  
10 2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル  
)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、(4-(1-メチルエ  
チル)フェニル)メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル)エ  
チル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルおよび2-(3-(  
1-メチルエチル)フェニル)プロピルである。
- 15 炭素原子の数が1~12であり、そして少なくとも1つの水素がフッ素で置き  
換えられるアルキルをフェニル基の置換基として有するフェニルアルキルの例は、  
3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフ  
ェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-  
トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオ  
20 クチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、  
1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチ  
ルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、  
1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフル  
オロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフ  
ェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1  
25 -メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-  
ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピルおよび1-メチル-1-(4-

ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルである。

- 炭素原子の数が1～12であり、そして1つの $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられるアルキルをフェニル基の置換基として有するフェニルアルキルの例は、2-(4-ビニルフェニル) エチル、1-(4-ビニルフェニル) エチル  
5 および1-(2-(2-プロペニル) フェニル) エチルである。

- 炭素原子の数が1～12であり、そして1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられるアルキルをフェニル基の置換基として有するフェニルアルキルの例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル) エチル、3-(4-メトキシフェニル)  
10 ) プロピル、3-(2-メトキシフェニル) プロピル、3-(3, 4-ジメトキシフェニル) プロピル、11-(4-メトキシフェニル) ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル) エチル、2-(3-(メトキシメチル) フェニル) エチル  
および3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル) プロピルである。

- 炭素原子の数が1～12であり、1つの $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられ、そしてもう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキルをフェニル基の置換基として有するフェニルアルキルの例は、シクロペンチル  
15 フェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル  
およびシクロヘキシルオキシフェニルメチルである。

- 炭素原子の数が1～12であり、1つの $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、そしてもう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキルをフェニル基の置換基として有するフェニルアルキルの例は、2-(4-フェノキシ  
20 フェニル) エチル、2-(4-フェノキシフェニル) プロピル、2-(2-フェノキシフェニル) プロピル、4-ビフェニルメチル、3-ビフェニルエチル、  
4-ビフェニルエチル、4-ビフェニルプロピル、2-(2-ビフェニル)  
25 ) プロピルおよび2-(4-ビフェニル) プロピルである。

フェニル基の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられるフェニルアル



キルの例は、3-(2, 5-ジメトキシ-3, 4, 6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチルおよび11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルである。

20     そして、フェニルアルキルにおけるフェニル基の最も好ましい例は、非置換のフェニル基、並びにフッ素、1~4の炭素原子を有するアルキル、ビニルおよびメトキシの少なくとも1つを置換基として有するフェニル基である。

フェニルアルキルを構成するアルキレン基において、少なくとも1つの-CH<sub>2</sub>-が-O-または-CH=CH-で置き換えられるフェニルアルキルの例は、  
25     3-フェノキシプロピル、1-フェニルビニル、2-フェニルビニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニルおよび13-フェニル-12-トリデセニルである。

フェニル基の水素がフッ素またはメチルで置き換えられるフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルビニル、2, 3-ジフルオロフェニルビニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルビニルおよび4-メチルフェニルビニルである。

5

$R^1$  の更に好ましい例は、エチル、2-フルオロエチル、2, 2-ジフルオロエチル、プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、  
10 フェニル、ハロゲン化フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、メトキシフェニル、非置換のナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-  
15 (1, 1-ジメチルエチル) フェニルエチル、4-ビニルフェニルエチル、1-(4-ビニルフェニル) エチル、4-メトキシフェニルプロピルおよびフェノキシプロピルである。

$R^1$  の特に好ましい例は、エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェ  
20 ニルである。 $R^1$  の最も好ましい例はフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルである。

式(1)における $R^2$  および $R^3$  は、独立して1~8の炭素原子を有するアルキル、フェニルまたはシクロヘキシルである。アルキルの例は、メチル、エチル、  
25 プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、オクチル、2-メチルヘプチルおよび2-エチルヘキシルである。そして最も好ましいアルキ

ルはメチルである。

式(1)におけるAは、単量体に対する重合開始能、好ましくはリビングラジカル重合開始能を有する基である。このようなAの例は、ハロアルキルフェニル基を有する基、MgBr基を有する基、ジチオカルバメート基を有する基、および $\alpha$ -ハロエステル基を有する基である。ハロアルキルフェニルを有する基は、塩化銅/アミン錯体の存在下ではラジカルを発生し、過塩素酸銀の共存下ではカチオン重合の開始剤となる。ハロアルキルフェニル基の例は、クロロメチルフェニル、ブロモメチルフェニル、ヨードメチルフェニルなどである。

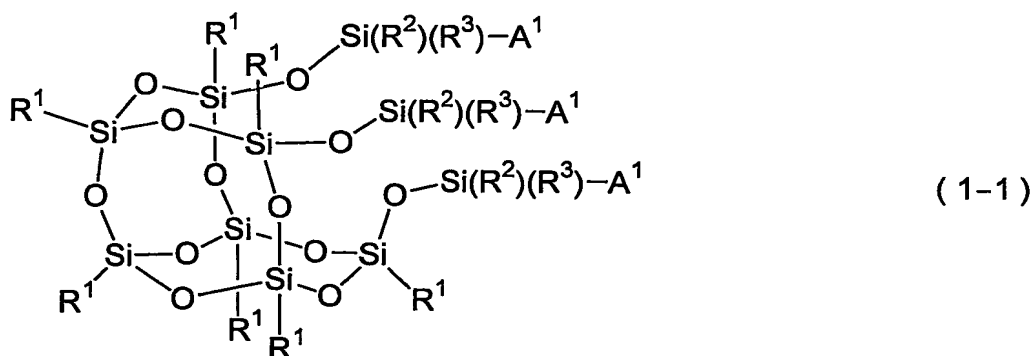
MgBr基は、次のようにして導入することができる。まず、スチリル基、ビニル基などの二重結合を有するシルセスキオキサン誘導体を合成する。次にボランジメチルサルファイド錯体を用いて、この誘導体の二重結合部位のヒドロホウ素化を行い、ホウ素を有するシルセスキオキサン誘導体とする。そしてこのホウ素を有するシルセスキオキサン誘導体に、ペンタン-1,5-ジイルージ(マグネシウムプロマイド)を反応させることによって、MgBr基を導入することができる。得られたグリニャータイプのシルセスキオキサン誘導体は、スチレンやメチル(メタ)アクリレートのアニオン重合開始剤として利用することが可能である。

Aのより好ましい例は、ハロアルキルフェニルを有する基、ジチオカルバメート基を有する基および $\alpha$ -ハロエステル基を有する基である。

ハロアルキルフェニルをラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合(Atom transfer radical polymerization)法が知られている。この方法では、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる。この原子移動ラジカル重合において、ハロアルキルフェニルが優れた重合開始能を有することが知られている。そして、この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、ハロアルキルフェニルを有する本発明のケイ素化合物は、遷移金属錯体の存在下で、優れた重合開始

- 能を有し、リビング重合性を維持し続けることができる。そして、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合を開始させることが可能である。特にスチレン系誘導体に対して優れたリビング重合性を発現させることが可能である。なお、ハロアルキルフェニルは強い求電子性を有するので、ハロアルキルフェニルを有する本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を利用してアミノ基、水酸基、メルカプト基などを導入することができる。即ち、このケイ素化合物は、有用な中間体として活用されることができる。

ハロアルキルフェニルを有する本発明のケイ素化合物の好ましい例は式（１－１）で示される化合物である。



式（１－１）において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は式（１）におけるこれらの記号と同一の意味を有し、 $A^1$ は式（２－１）で示される基である。



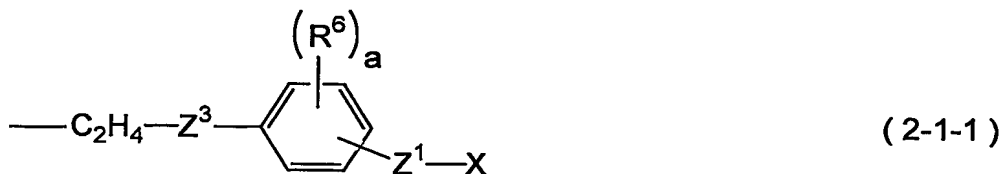
式（２－１）における $X$ は、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ などのハロゲンである。原子移動ラジカル重合の開始基としては、 $Cl$ および $Br$ がより好ましい。 $Z^1$ は１～３の炭素原子を有するアルキレンである。 $Z^1$ の例は、メチレン、１，２－エチレン、１，１－エチレン、１，３－トリメチレン、エチルメチレン、１－メチル－１

， 2-エチレンおよび2-メチル-1， 2-エチレンである。そして、 $Z^1$  の好ましい例はメチレンである。 $Z^2$  は2～10の炭素原子を有するアルキレンである。このアルキレンにおいては、1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。そして、ベンゼン環への $Z^1$  の結合位置は、 $Z^2$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位である。 $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルである。 $R^6$  の例はメチル、エチル、プロピルおよびイソプロピルである。そして、好ましい $R^6$  はメチルである。 $R^6$  の個数を示す $a$ は、0、1、または2であるが、0が好ましい。ベンゼン環に対する $R^6$  の結合位置は、 $Z^1$  および $Z^2$  の結合位置以外の任意の位置である。

- 10 Si原子に有機基を結合させるに当たり、加水分解されない誘導体を得るための代表的な方法は、Si-ハロゲンに対してグリニャー試薬を反応させる方法とSi-Hに対して脂肪族不飽和結合を有する化合物を反応させる方法である。後者は、通常ヒドロシリル化反応法と称される。そして本発明においては、原料の入手しやすさの点で、ヒドロシリル化反応法の方が適用しやすい。即ち、シルセ
- 15 スキオキサン誘導体に官能基を導入する好ましい方法は、Si-H官能のシルセスキオキサン誘導体と末端に不飽和結合を有する化合物とを、ヒドロシリル化反応によって結合させる方法である。従って、式(2)における $Z^2$  の好ましい例は、 $Z^3-C_2H_4$  で示される基である。

即ち、式(2-1)の好ましい例は式(2-1-1)である。

20



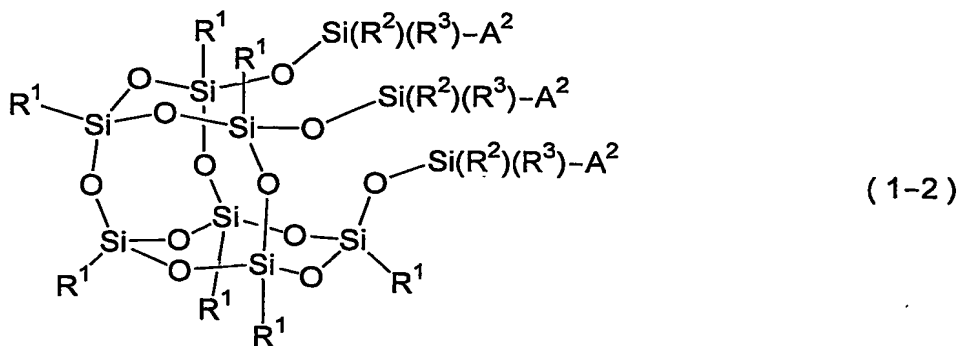
式(2-1-1)中の $Z^3$  は、単結合または1～8の炭素原子を有するアルキレンである。これらのアルキレンにおいては、1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。即ち、式(2-1)中の $Z^2$  の好ましい例は、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OC_2H_4-$ 、 $-C$

25

$\text{H}_2\text{OC}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$ および $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_6-$ である。しかしながら、 $Z^2$ の選択範囲はこれらに限定されない。式(2-1-1)において、 $Z^3$ 以外の記号は式(2-1)における記号と同一の意味を有し、ベンゼン環への $Z^1$ および $R^6$ の結合位置は式(2-1)におけるこれらの結合位置と同一である。

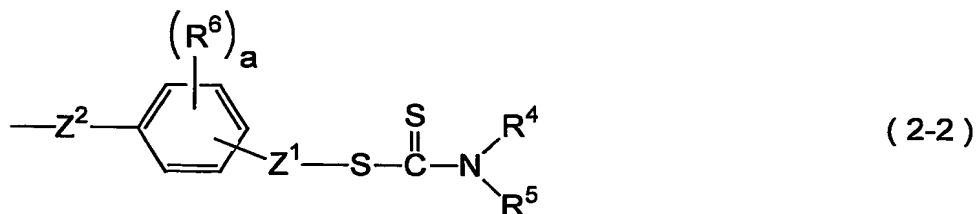
ジチオカルバメート基を重合開始基とする光重合方法として、フォトイニファタ (Photo Initiator-transfer agent-terminator) 重合法が知られている。このフォトイニファタ重合において、ジチオカルバメート基が光によりラジカル解離し、優れた重合開始能および増感能を有することはよく知られている。この光重合がリビング重合的であることもよく知られている。従って、ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物は、光照射されているかぎり、重合開始能を維持し続けることが可能であり、あらゆるラジカル重合性単量体に対して光重合開始能力を有する。特に(メタ)アクリル酸誘導体に対して優れたリビング重合性を発現させることが可能である。そして、ジチオカルバメート基は、その光重合開始基としての特性の他、耐放射線性、除草効果等の薬理活性、錯体形成能、親水性などを有するので、これらの特性を活用することも可能である。

ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物の好ましい例は、式(1-2)で示される化合物である。



式(1-2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は式(1)におけるこれらの記号と

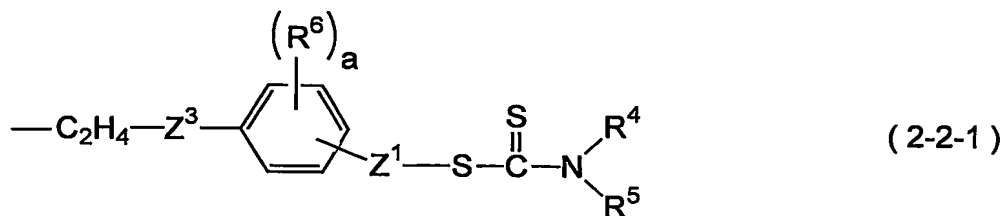
同一の意味を有し、 $A^2$ は式(2-2)で示される基である。



- 式(2-2)における $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^6$ および $a$ は、式(2-1)におけるこれらの記号と同様に定義され、ベンゼン環への $Z^1$ および $R^6$ の結合位置も、式(2-1)における場合と同様に定義される。 $R^4$ および $R^5$ は独立して、水素、1~12の炭素原子を有するアルキル、5~10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6~10の炭素原子を有するアリールである。水素以外の $R^4$ または $R^5$ の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、オクチル、2-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、デシル、フェニル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルである。 $R^4$ および $R^5$ のどちらかがこれらの基の1つであってもよいし、片方がこれらの基の1つであり、もう一方が水素であってもよい。
- $R^4$ および $R^5$ は、互いに結合してNと共に環を形成してもよい。このような場合のジチオカルバメート基の例は、N-シクロトリメチレンジチオカルバメート基、N-シクロテトラメチレンジチオカルバメート基、N-シクロペンタメチレンジチオカルバメート基、N-シクロヘキサメチレンジチオカルバメート基、N-シクロヘプタメチレンジチオカルバメート基、N-シクロオクタメチレンジチオカルバメート基等である。好ましいジチオカルバメート基は、N、N-ジメチルジチオカルバメート基、N、N-ジエチルジチオカルバメート基、N-メチルジチオカルバメート基およびN-エチルジチオカルバメート基である。そしてN、N-ジエチルジチオカルバメート基が最も好ましい。

式(2-2)における $Z^2$ も、式(2-1)における場合と同様に $Z^3-C_2$

H<sub>4</sub> で示される基であることが好ましい。即ち、式 (2-2) の好ましい例は式 (2-2-1) である。



- 5 式 (2-2-1) において、Z<sup>3</sup> は式 (2-1-1) における Z<sup>3</sup> と同様に定義され、Z<sup>3</sup> 以外の記号は式 (2-2) における記号と同一の意味を有し、そしてベンゼン環への Z<sup>1</sup> および R<sup>6</sup> の結合位置は、式 (2-2) における結合位置と同一である。
- 10 α-ハロエステル基を有する基は、α-ハロカルボニルオキシを末端に有する基を意味する。この α-ハロカルボニルオキシをラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合法 (Atom transfer radical polymerization method) が知られている。この方法で用いられる重合触媒は、周期律表の第 8 族、9 族、10 族または 11 族元素を中心の金属原子とする金属錯体である。こ
- 15 の原子移動ラジカル重合において、α-ハロカルボニルオキシを有する基が優れた重合開始能を有することが知られている。この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、α-ハロエステル基を有する本発明のケイ素化合物は、遷移金属錯体の存在下で、優れた重合開始能を有し、リビング重合性を維持し続けることができる。そして、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合
- 20 を開始させることが可能である。特に (メタ) アクリル酸誘導体またはスチレン系誘導体に対して優れたリビング重合性を発現させることが可能である。

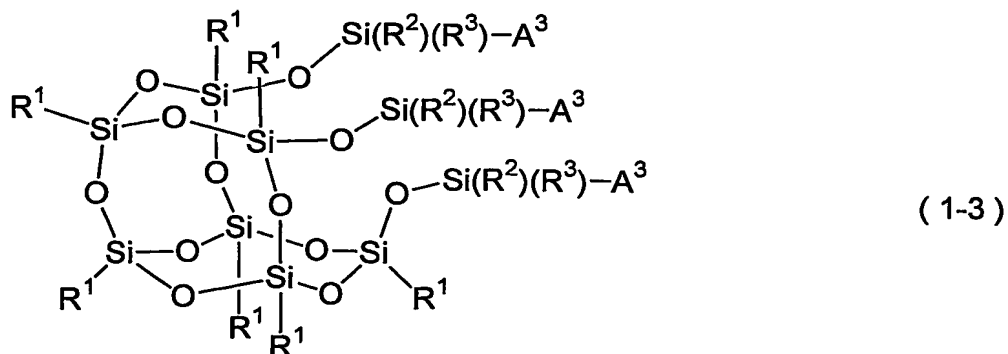
なお、α-ハロエステル基を有する本発明のケイ素化合物は、末端に α-ハロカルボニルオキシを有するので、各種の有機反応を適用して多数の誘導体に導くことが可能である。例えば、リチウム、マグネシウムまたは亜鉛などこのケイ



素化合物とを反応させることにより、有機金属官能基を有するシルセスキオキサン誘導体に導くことができる。具体的には、 $\alpha$ -ハロエステル基を有する本発明のケイ素化合物に亜鉛を反応させて、有機亜鉛官能基を有するシルセスキオキサン誘導体に導いた後、アルデヒドやケトンが付加させることによって、アルコール類に変換させることができる。従って、有機亜鉛官能基を有するシルセスキオキサン誘導体は、いわゆるリフォマツキー反応に用いる中間原料として有用である。

$\alpha$ -ハロカルボニルオキシ基は強い求電子性を有するので、種々の求核試薬を用いてアミノ基、メルカプト基などに変換することが可能である。さらに、 $\alpha$ -ハロカルボニルオキシ基をエナミンで処理してイミン塩とし、このイミン塩を加水分解することによってケトンに変換させることができる。即ち、 $\alpha$ -ハロカルボニルオキシ基を有する本発明のケイ素化合物は、ストークーエナミン反応に用いる中間原料としても有用である。このケイ素化合物を脂肪族または芳香族系のグリニヤール試薬と反応させることにより、種々の有機官能基や重合性官能基を有するシルセスキオキサン誘導体とすることも可能である。従って、 $\alpha$ -ハロカルボニルオキシ基を有する本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としてだけでなく、種々の有機合成に有用な中間体として利用することができる。

$\alpha$ -ハロエステル基を有する本発明のケイ素化合物の好ましい例は、式(1-3)で示される化合物である。



式(1-3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は式(1)におけるこれらの記号

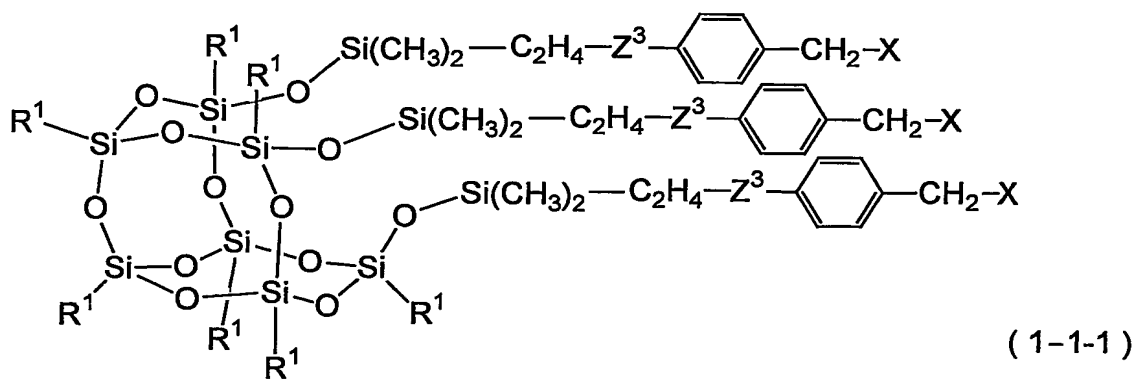
と同一の意味を有し、 $A^3$ は式(2-3)で示される基である。

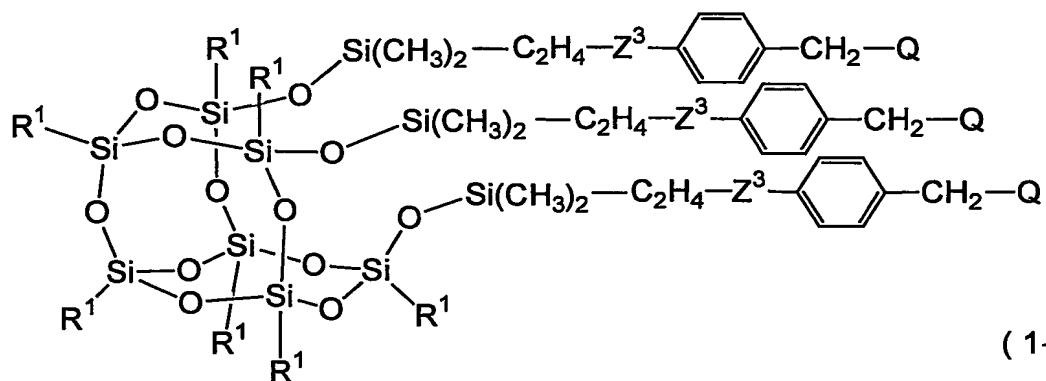


- この式における $X^1$ はハロゲンであり、その例は塩素、臭素およびヨウ素である。
- 5     $R^7$ は水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリールまたは7～20の炭素原子を有するアリールアルキルである。 $R^7$ の好ましい例は水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、任意の水素が1～14の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および任意の水素が1～14の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル基と1～14の炭素原子を有するアルキレン基とで構成され、そしてこれらの基の合計の炭素原子の数が7～20であるフェニルアルキルである。 $R^7$ のより好ましい例は水素および1～20の炭素原子を有するアルキルである。 $R^7$ の更に好ましい例は水素、メチルおよびエチルであり、最も好ましい例はメチルである。
- 10     $R^8$ は1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリールまたは7～20の炭素原子を有するアリールアルキルである。 $R^8$ の好ましい例は1～20の炭素原子を有するアルキル、任意の水素が1～14の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および任意の水素が1～14の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル基と1～14の炭素原子を有するアルキレン基とで構成され、そしてこれらの基の合計の炭素原子の数が7～20であるフェニルアルキルである。 $R^8$ のより好ましい例は1～20の炭素原子を有するアルキルである。 $R^8$ の更に好ましい例はメチルおよびエチルであり、最も好ましい例はメチルである。そして、 $Z^4$ は2～20の炭素原子を有するアルキレンまたは炭素数3～8の炭素原子を有するアルケニレンである。
- 20    これらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---O---}$
- 25

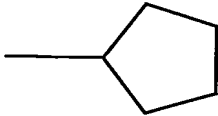
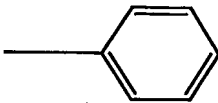
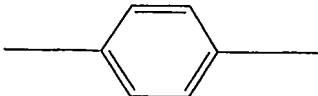
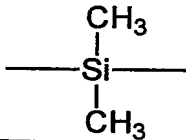
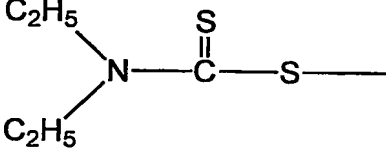
ーで置き換えられてもよい。 $Z^4$  の好ましい例は、炭素原子の数が2～10であ  
 って任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレンである。この  
 ようなアルキレンの例は、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$ および  
 5  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$ である。 $Z^4$  のより好ましい例は、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ お  
 よび $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$ である。

次に、本発明のケイ素化合物のうち、化合物(1-1)および化合物(1-2)  
 の具体例の一部を、表1に示す記号を用いて表2～表4に示す。これらの例は  
 10 、下記の式(1-1-1)および式(1-2-1)において、 $R^1$  がエチル、2-  
 メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチルまたはフ  
 ェニルであり、 $Z^3$  が単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ またはこれらのアルキ  
 レン中の1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{COO}-$ で置き換えられた基である場合の例であ  
 る。





&lt;表 1&gt;

記号	化 学 式
Et	$\text{—C}_2\text{H}_5$
iBu	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
iOc	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CP	
B	
Ph	
—	単結合
C1	$\text{—CH}_2\text{—}$
C2	$\text{—C}_2\text{H}_4\text{—}$
C3	$\text{—C}_3\text{H}_6\text{—}$
C4	$\text{—C}_4\text{H}_8\text{—}$
CL	$\text{—Cl}$
BR	$\text{—Br}$
DM	
Q	

&lt;表 2&gt;

No.	R <sup>1</sup>	Z <sup>3</sup>	X	Formula (1-1-1)
1	Et	-	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
2	iBu	-	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
3	iOc	-	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
4	CP	-	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
5	B	-	CL	(B-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
6	Et	C1	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
7	iBu	C1	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
8	iOc	C1	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
9	CP	C1	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
10	B	C1	CL	(B-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
11	Et	C2	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
12	iBu	C2	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
13	iOc	C2	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
14	CP	C2	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
15	B	C2	CL	(B-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
16	Et	COO	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
17	iBu	COO	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
18	iOc	COO	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
19	CP	COO	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
20	B	COO	CL	(B-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
21	Et	COO-C1	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
22	iBu	COO-C1	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
23	iOc	COO-C1	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
24	CP	COO-C1	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
25	B	COO-C1	CL	(B-) <sub>7</sub> (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 3&gt;

No.	R <sup>1</sup>	Z <sup>3</sup>	X	Formula (1-1-1)
1	Et	-	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
2	iBu	-	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
3	iOc	-	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
4	CP	-	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
5	B	-	BR	(B-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
6	Et	C1	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
7	iBu	C1	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
8	iOc	C1	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
9	CP	C1	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
10	B	C1	BR	(B-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
11	Et	C2	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
12	iBu	C2	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
13	iOc	C2	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
14	CP	C2	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
15	B	C2	BR	(B-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
16	Et	COO	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
17	iBu	COO	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
18	iOc	COO	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
19	CP	COO	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
20	B	COO	BR	(B-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
21	Et	COO-C1	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
22	iBu	COO-C1	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
23	iOc	COO-C1	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
24	CP	COO-C1	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
25	B	COO-C1	BR	(B-) <sub>7</sub> (BR-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 4&gt;

No.	R <sup>1</sup>	Z <sup>3</sup>	Formula (1-2-1)
1	Et	—	(Et-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
2	iBu	—	(iBu-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
3	iOc	—	(iOc-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
4	CP	—	(CP-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
5	B	—	(B-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
6	Et	C1	(Et-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
7	iBu	C1	(iBu-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
8	iOc	C1	(iOc-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
9	CP	C1	(CP-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
10	B	C1	(B-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
11	Et	C2	(Et-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
12	iBu	C2	(iBu-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
13	iOc	C2	(iOc-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
14	CP	C2	(CP-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
15	B	C2	(B-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
16	Et	COO	(Et-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
17	iBu	COO	(iBu-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
18	iOc	COO	(iOc-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
19	CP	COO	(CP-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
20	B	COO	(B-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
21	Et	COO-C1	(Et-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
22	iBu	COO-C1	(iBu-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
23	iOc	COO-C1	(iOc-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
24	CP	COO-C1	(CP-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
25	B	COO-C1	(B-) <sub>7</sub> (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

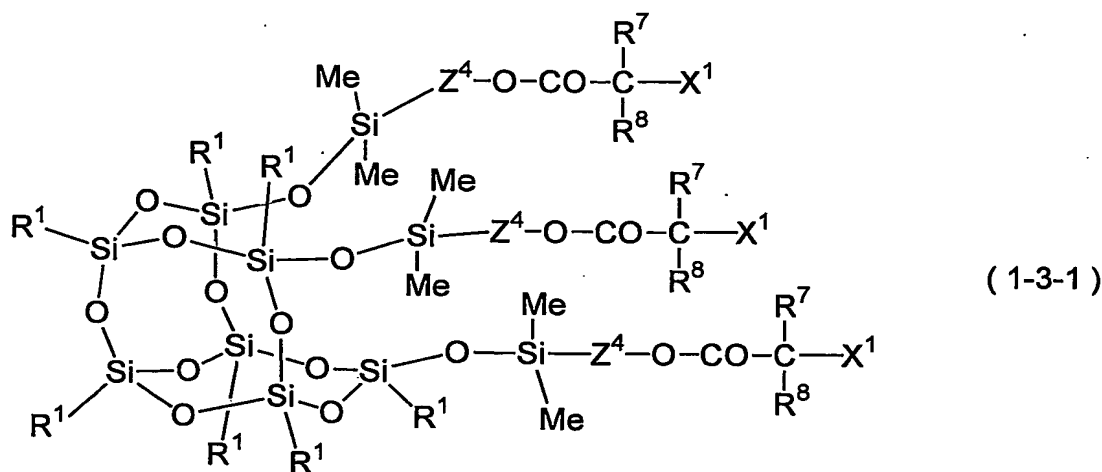


表 2～表 4 の例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。しかしながら、これらの例は本発明のケイ素化合物の範囲を限定するものではない。例えば、前記の  $R^1$  が 3, 3, 3-トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルなどのフッ素含有基である化合物なども好ましい。

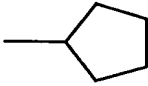
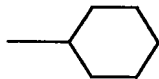
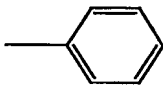
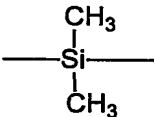
5 そして、上記の例のうちでは、 $R^1$  がフェニルである化合物が最も好ましい。

次に、本発明のケイ素化合物のうち、化合物 (1-3) の具体例の一部を、表 5 に示す記号を用いて表 6～表 13 に示す。これらの例は、下記の式 (1-3-1) において、 $R^{11}$  がエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルまたはフェニルであり、 $Z^4$  が  $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$  または  $-C_2H_4-O-C_3H_6-$  である場合の例である。これらの例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。そして、 $R^{11}$  が 3, 3, 3-トリフルオロプロピルまたはフェニルである化合物が最も好ましい。

15



&lt;表 5&gt;

記 号	化 学 式
Me	$\text{---CH}_3$
Et	$\text{---C}_2\text{H}_5$
IBu	$\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
IOc	$\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CPe	
CHe	
Ph	
TFPr	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
DM	
C3	$\text{---C}_3\text{H}_6\text{---}$
C4	$\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$
C5	$\text{---C}_5\text{H}_{10}\text{---}$
C2OC3	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{---O---C}_3\text{H}_6\text{---}$
CL	$\text{---Cl}$
BR	$\text{---Br}$

&lt;表 6&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
1	Et	C3	H	Me	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
2	IBu	C3	H	Me	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
3	IOc	C3	H	Me	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
4	CPe	C3	H	Me	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
5	CHe	C3	H	Me	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
6	Ph	C3	H	Me	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
7	TFPr	C3	H	Me	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
8	Et	C4	H	Me	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
9	IBu	C4	H	Me	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
10	IOc	C4	H	Me	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
11	CPe	C4	H	Me	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
12	CHe	C4	H	Me	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
13	Ph	C4	H	Me	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
14	TFPr	C4	H	Me	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
15	Et	C5	H	Me	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
16	IBu	C5	H	Me	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
17	IOc	C5	H	Me	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
18	CPe	C5	H	Me	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
19	CHe	C5	H	Me	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
20	Ph	C5	H	Me	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
21	TFPr	C5	H	Me	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 7&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
22	Et	C2OC3	H	Me	CL	(Et-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
23	IBu	C2OC3	H	Me	CL	(IBu-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
24	IOc	C2OC3	H	Me	CL	(IOc-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
25	CPe	C2OC3	H	Me	CL	(CPe-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
26	CHe	C2OC3	H	Me	CL	(CHe-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
27	Ph	C2OC3	H	Me	CL	(Ph-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
28	TFPr	C2OC3	H	Me	CL	(TFPr-)₇(CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-)₃Si₇O₁₂
29	Et	C3	Me	Me	CL	(Et-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
30	IBu	C3	Me	Me	CL	(IBu-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
31	IOc	C3	Me	Me	CL	(IOc-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
32	CPe	C3	Me	Me	CL	(CPe-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
33	CHe	C3	Me	Me	CL	(CHe-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
34	Ph	C3	Me	Me	CL	(Ph-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
35	TFPr	C3	Me	Me	CL	(TFPr-)₇(CL-CMe₂-OCO-C3-DM-)₃Si₇O₁₂
36	Et	C4	Me	Me	CL	(Et-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
37	IBu	C4	Me	Me	CL	(IBu-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
38	IOc	C4	Me	Me	CL	(IOc-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
39	CPe	C4	Me	Me	CL	(CPe-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
40	CHe	C4	Me	Me	CL	(CHe-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
41	Ph	C4	Me	Me	CL	(Ph-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂
42	TFPr	C4	Me	Me	CL	(TFPr-)₇(CL-CMe₂-OCO-C4-DM-)₃Si₇O₁₂

&lt;表 8&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
43	Et	C5	Me	Me	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
44	IBu	C5	Me	Me	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
45	IOc	C5	Me	Me	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
46	CPe	C5	Me	Me	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
47	CHe	C5	Me	Me	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
48	Ph	C5	Me	Me	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
49	TFPr	C5	Me	Me	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
50	Et	C2OC3	Me	Me	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
51	IBu	C2OC3	Me	Me	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
52	IOc	C2OC3	Me	Me	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
53	CPe	C2OC3	Me	Me	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
54	CHe	C2OC3	Me	Me	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
55	Ph	C2OC3	Me	Me	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
56	TFPr	C2OC3	Me	Me	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
57	Et	C3	Et	Et	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
58	IBu	C3	Et	Et	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
59	IOc	C3	Et	Et	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
60	CPe	C3	Et	Et	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
61	CHe	C3	Et	Et	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
62	Ph	C3	Et	Et	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
63	TFPr	C3	Et	Et	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 9&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
64	Et	C4	Et	Et	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
65	IBu	C4	Et	Et	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
66	IOc	C4	Et	Et	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
67	CPe	C4	Et	Et	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
68	CHe	C4	Et	Et	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
69	Ph	C4	Et	Et	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
70	TFPr	C4	Et	Et	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
71	Et	C5	Et	Et	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
72	IBu	C5	Et	Et	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
73	IOc	C5	Et	Et	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
74	CPe	C5	Et	Et	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
75	CHe	C5	Et	Et	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
76	Ph	C5	Et	Et	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
77	TFPr	C5	Et	Et	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
78	Et	C2OC3	Et	Et	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
79	IBu	C2OC3	Et	Et	CL	(IBu-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
80	IOc	C2OC3	Et	Et	CL	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
81	CPe	C2OC3	Et	Et	CL	(CPe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
82	CHe	C2OC3	Et	Et	CL	(CHe-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
83	Ph	C2OC3	Et	Et	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
84	TFPr	C2OC3	Et	Et	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 10&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
85	Et	C3	H	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
86	IBu	C3	H	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BRCL-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
87	IOc	C3	H	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
88	CPe	C3	H	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
89	CHe	C3	H	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
90	Ph	C3	H	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
91	TFPr	C3	H	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
92	Et	C4	H	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
93	IBu	C4	H	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
94	IOc	C4	H	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
95	CPe	C4	H	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
96	CHe	C4	H	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
97	Ph	C4	H	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
98	TFPr	C4	H	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
99	Et	C5	H	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
100	IBu	C5	H	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
101	IOc	C5	H	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
102	CPe	C5	H	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
103	CHe	C5	H	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
104	Ph	C5	H	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
105	TFPr	C5	H	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 1 1&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
106	Et	C2OC3	H	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
107	IBu	C2OC3	H	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
108	IOc	C2OC3	H	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
109	CPe	C2OC3	H	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
110	CHe	C2OC3	H	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
111	Ph	C2OC3	H	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
112	TFPr	C2OC3	H	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
113	Et	C3	Me	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
114	IBu	C3	Me	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
115	IOc	C3	Me	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
116	CPe	C3	Me	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
117	CHe	C3	Me	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
118	Ph	C3	Me	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
119	TFPr	C3	Me	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
120	Et	C4	Me	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
121	IBu	C4	Me	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
122	IOc	C4	Me	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
123	CPe	C4	Me	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
124	CHe	C4	Me	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
125	Ph	C4	Me	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
126	TFPr	C4	Me	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>



&lt;表 1 2&gt;

No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
127	Et	C5	Me	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
128	IBu	C5	Me	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
129	IOc	C5	Me	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
130	CPe	C5	Me	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
131	CHe	C5	Me	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
132	Ph	C5	Me	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
133	TFPr	C5	Me	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
134	Et	C2OC3	Me	Me	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
135	IBu	C2OC3	Me	Me	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
136	IOc	C2OC3	Me	Me	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
137	CPe	C2OC3	Me	Me	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
138	CHe	C2OC3	Me	Me	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
139	Ph	C2OC3	Me	Me	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
140	TFPr	C2OC3	Me	Me	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CMe <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
141	Et	C3	Et	Et	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
142	IBu	C3	Et	Et	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
143	IOc	C3	Et	Et	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
144	CPe	C3	Et	Et	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
145	CHe	C3	Et	Et	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
146	Ph	C3	Et	Et	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
147	TFPr	C3	Et	Et	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 1 3&gt;

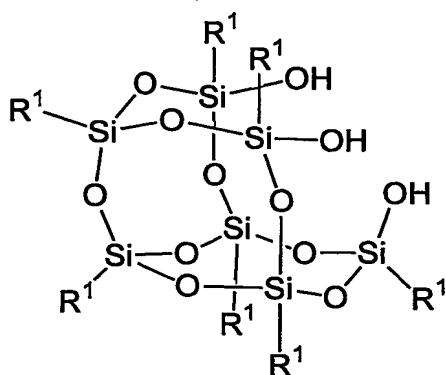
No.	R <sup>11</sup>	Z <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>	Formula (1-3-1)
148	Et	C4	Et	Et	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
149	IBu	C4	Et	Et	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
150	IOc	C4	Et	Et	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
151	CPe	C4	Et	Et	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
152	CHe	C4	Et	Et	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
153	Ph	C4	Et	Et	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
154	TFPr	C4	Et	Et	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C4-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
155	Et	C5	Et	Et	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
156	IBu	C5	Et	Et	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
157	IOc	C5	Et	Et	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
158	CPe	C5	Et	Et	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
159	CHe	C5	Et	Et	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
160	Ph	C5	Et	Et	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
161	TFPr	C5	Et	Et	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C5-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
162	Et	C2OC3	Et	Et	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
163	IBu	C2OC3	Et	Et	BR	(IBu-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
164	IOc	C2OC3	Et	Et	BR	(IOc-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
165	CPe	C2OC3	Et	Et	BR	(CPe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
166	CHe	C2OC3	Et	Et	BR	(CHe-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
167	Ph	C2OC3	Et	Et	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>
168	TFPr	C2OC3	Et	Et	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-CEt <sub>2</sub> -OCO-C2OC3-DM-) <sub>3</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>12</sub>

なお、化合物(1-3)は、表6～表13に記載された例によって制限されな

い。R<sup>11</sup>がトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルである化合物も好ましい。

次に、本発明のケイ素化合物のうち、化合物(1-1)および化合物(1-2)の製造方法について説明する。

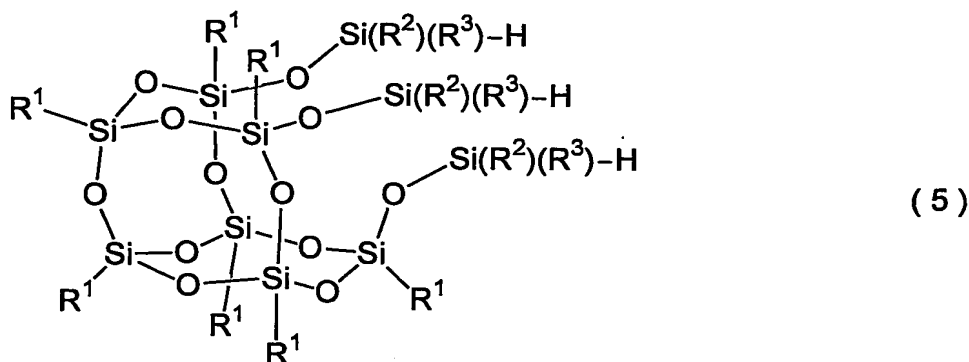
好ましい原料の1つは化合物(3-1)である。



(3-1)

式(3-1)におけるR<sup>1</sup>は、式(1)におけるR<sup>1</sup>と同一の意味を有する。このような化合物は、トリクロロシラン化合物を加水分解し、さらに熟成させることによって合成することができる。例えば、Frank J. Feherらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または環流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式(3-1)においてR<sup>1</sup>がシクロペンチルである化合物を得ている(Organometallics, 10, 2526-(1991)、または Chemical European Journal, 3, No. 6, 900-(1997)参照)。シラノール(Si-OH)の反応性を利用すれば、化合物(3-1)にSi-H官能のジオルガノクロロシランを反応させることによって、Si-H官能のシルセスキオキサン誘導体を製造することができる。

Si-H官能のジオルガノクロロシランは式(4)で示される。化合物(4)の好ましい例はジメチルクロロシランである。化合物(3-1)に化合物(4)を反応させることによって化合物(5)が得られる。

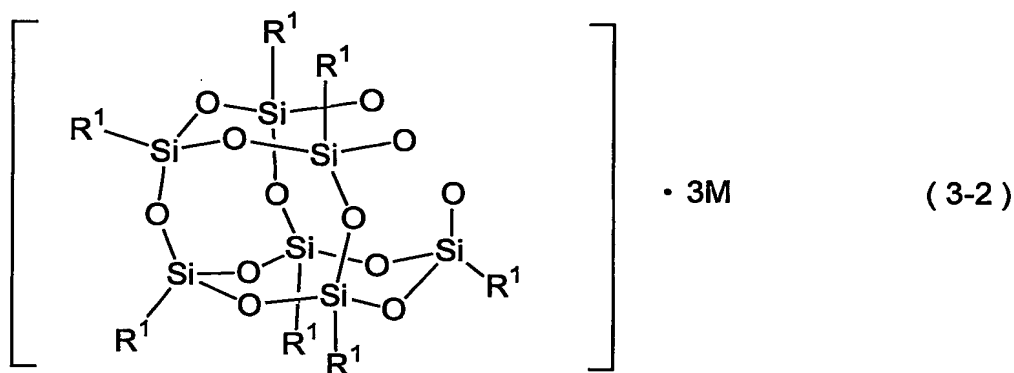


式 (4) および式 (5) における  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、式 (1) における  
 5 これらの記号と同一の意味を有する。

化合物 (3-1) と化合物 (4) から化合物 (5) を合成するには、求核置換  
 を利用する方法を採用することができる。この方法は例えば、J. Am. Chem. Soc.  
 , 112, 1931- (1990) に記載されている。この求核置換反応に用いる溶剤の選択条  
 件は、化合物 (3-1) および化合物 (4) と反応しないこと、および充分脱水  
 10 されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチル  
 ホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフ  
 ランである。化合物 (4) の好ましい使用量は、化合物 (3-1) の  $Si-OH$   
 (シラノール) 基の全てに反応させる場合、化合物 (3-1) に対する当量比で 3  
 ~15 倍である。そして、この反応時においては、シラノールの水素とクロロシ  
 15 ランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応  
 系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はないが、トリエチ  
 ルアミンを用いることが最も好ましい。トリエチルアミンの好ましい使用量は、  
 化合物 (3-1) に対する当量比で 3 ~15 倍である。好ましい反応温度は、副  
 反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。

ただ、原料の仕込み時には、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は室温下で行ってもよい。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するに十分な時間であれば特に制限はない。通常10～15時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

- 5 本発明で用いるもう一つの好ましい原料は化合物(3-2)である。



式(3-2)において、R¹は式(1)中のR¹と同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。アルカリ金属の好ましい例はナトリウムおよびカリウムである。最も好ましい例はナトリウムである。

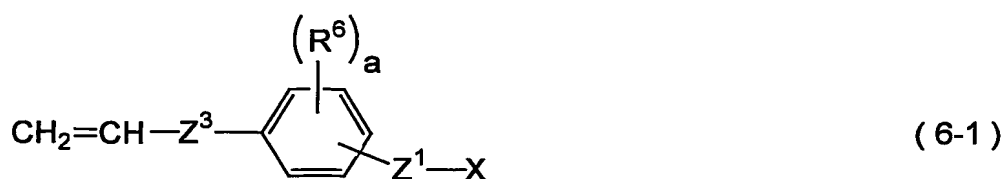
化合物(3-2)は、3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することによってシルセスキオキサンオリゴマーを得、これを有機溶剤中で1価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水およびアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによっても得られる。いずれの方法の場合も、短時間、かつ高収率で化合物(3-2)を製造することができる(例えば、WO 02/094839パンフレットを参照)。化合物(3-2)を製造するに際し、3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を少なくとも2つ用いることにより、式(3-2)中の7個のR¹が少なくとも2つの異なる基で構成されている化合物(3-2)を得ることができる。化合物(3-2)は、化合物(3-1)のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれ

ば、容易かつ高収率でその誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として $\text{-ONa}$ を有するため、誘導体の合成反応にクロロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(5)は、化合物(3-2)と化合物(4)とから容易に得ることができる。

化合物(3-2)に化合物(4)を反応させて化合物(5)とする反応も、化合物(3-1)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(4)の好ましい使用量は、化合物(3-2)に対する当量比で3~15倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的としてトリエチルアミンなどを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、トリエチルアミンを用いてもよい。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(3-2)に対する当量比で3~15倍であることが好ましい。反応に際して用いる好ましい溶剤は、化合物(3-1)を用いる反応における場合と同様である。

副反応を併発せず、定量的な求核置換反応が進行しさえすれば、反応温度には特に制限は無い。しかしながら、原料の仕込み時においては、低温条件下、たとえば氷浴中で行ってもよい。その後の反応は、室温条件下で行ってもよいし加熱条件下で行ってもよい。具体的には、反応温度は0~150℃の範囲であり、より好ましくは0~50℃の範囲である。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するために十分な時間であれば特に制限はない。通常1~15時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

本発明のケイ素化合物の好ましい合成法は、前記の化合物(5)を用いるヒドロシリル化反応による方法である。ハロアルキルフェニルを有する化合物は、ヒドロシリル化反応だけで合成することができる。即ち、遷移金属触媒の存在下における化合物(5)と化合物(6-1)との反応である。



式(6-1)における記号は前記の式(2-1-1)における記号と同様に定義される記号であり、ベンゼン環への $\text{Z}^1$ および $\text{R}^6$ の結合位置は式(2-1-1)

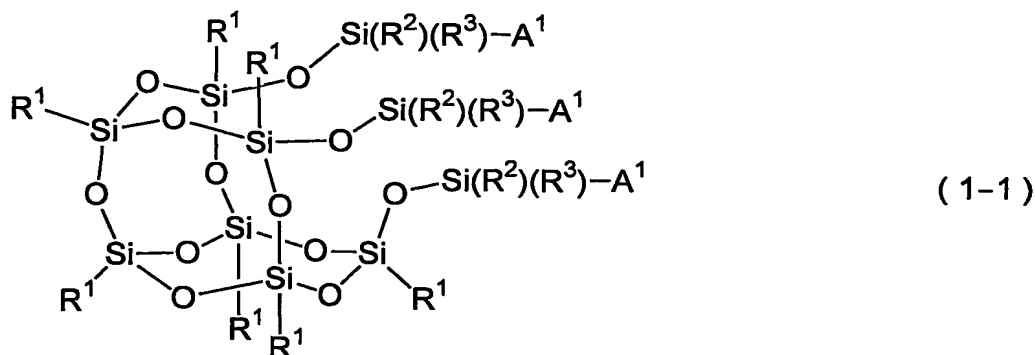
5 におけるこれらの記号の結合位置と同一である。

用いられる遷移金属触媒の例は、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどである。これらの中で、白金触媒がより好ましい。これらの触媒は、溶剤に溶解させた均一系触媒、またはカーボンもしくはシリカなどに担持させた固体触媒として使用

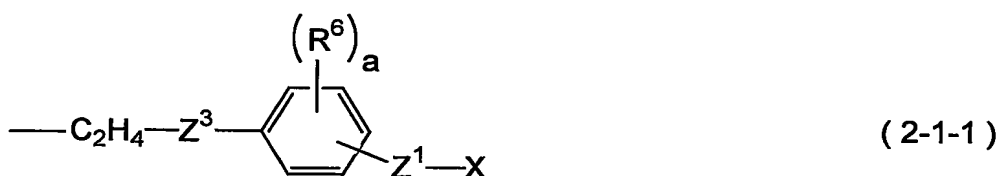
10 することができる。ホスフィン、アミン、酢酸カリウムなどを共存させた形態で使用してもよい。遷移金属触媒の好ましい使用量は、化合物(5)中の $\text{Si}-\text{H}$ 基1モルに対して、遷移金属触媒原子として $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

化合物(6-1)の使用量は、化合物(5)中の $\text{Si}-\text{H}$ 基に対する当量比で1~5倍であることが好ましい。ヒドロシリル化反応はほぼ定量的に進む反応であるから、この当量比を大きくする意味はあまりない。しかしながら、反応時間

15 を短くする効果は期待できるので、化合物(6-1)を多量に用いることによる悪影響は費用効率だけである。一方、 $\text{Si}-\text{H}$ 基の一部を未反応のまま残そうとする場合には、前記当量比を1より小さくするだけでよい。このようにして、式(1-1)で示される化合物が得られる。



式 (1-1) における  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、式 (1) におけるこれらの記号  
 と同一の意味を有する。そして  $A^1$  は、前記の式 (2-1-1) で示される基で  
 5 ある。



ヒドロシリル化反応における好ましい反応温度は、用いる溶剤の沸点以下であ  
 る。化合物 (6-1) は、重合性の不飽和結合を有する化合物である。この化合  
 10 物がヒドロシリル化反応中に自発的に重合するのを防止するためには、好ましい  
 反応温度は  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  である。この重合反応を抑制する目的で、フェノール誘  
 導体、フェノチアジン誘導体または  $N$ -ニトロソフェニルアミン塩誘導体などの  
 重合禁止剤を用いてもよい。最も好ましい重合禁止剤は 4-tert-ブチルピ  
 ロカテコールである。その好ましい使用量は、反応液の総重量を基準として 1 ~  
 15 100,000 ppm である。この使用量の更に好ましい範囲は、100 ~ 20  
 ,000 ppm である。

このヒドロシリル化反応に用いられる有機溶剤は、原料をこれと反応すること  
 なく容易に溶解するものであれば特に制限はない。有機溶剤の好ましい例は、脂  
 肪族炭化水素 (例：ヘキサンおよびヘプタン)、芳香族炭化水素 (例：トルエン



およびキシレン)、および環状エーテル(例:テトラヒドロフランおよびジオキサン)である。化合物(5)の溶解性を考慮するとトルエンが最も好ましい。そして、触媒の活性をコントロールする目的で、2-プロパノールなどのアルコール類を添加してもよい。

- 5 以下の説明では、未反応の原料化合物や溶剤を併せて不純物と称することがある。不純物を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持することによって、二重結合を有する未反応物の自発的重合を誘起する恐れがある。従って、化合物(1-1)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再沈殿操作による精製法の利用が好ましい。この精製法は次のように
- 10 行われる。まず、化合物(1-1)および不純物をともに溶解する溶剤に、反応液を溶解させる。このときの化合物(1-1)の好ましい濃度は、大まかに言えば1~15重量%である。次に、化合物(1-1)は溶解しないけれども不純物は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液を加えて化合物(1-1)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(1-1)および不純物を
- 15 とともに溶解するために用いた溶剤の重量に基づいて20~50倍である。この使用量範囲も大まかな基準であり、前記の化合物(1-1)の濃度範囲とともに、必ずしもこれらの範囲内である必要があるわけではない。

- 化合物(1-1)を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、化合物(1-1)を溶解させるための溶剤と相溶し、化合物(1-1)を全く溶解せず、不純物のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。
- 20

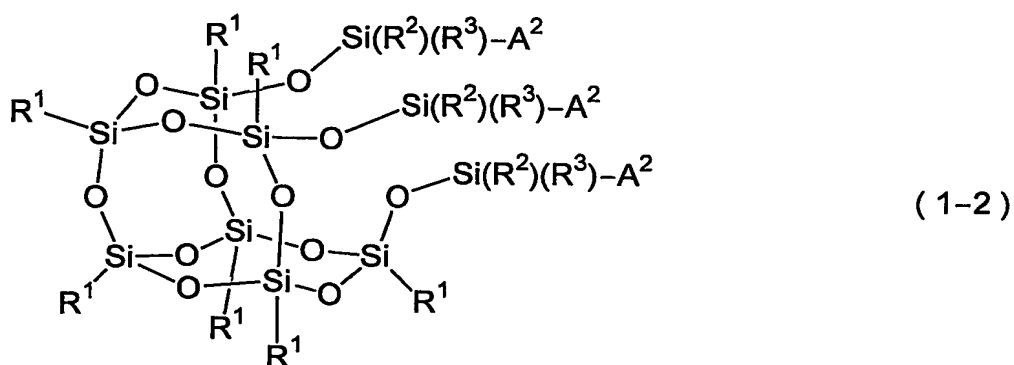
- 重合性の未反応物を除いた後、化合物(1-1)を更に精製するには、カラムクロマトグラフ法が好ましい。その際に使用する好ましい吸着剤は、シリカゲルなどである。好ましい展開溶剤は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、アセトンなどである。より好ましい展開溶剤は、酢酸エ
- 25

チルとヘキサンとの混合溶剤である。なお溶剤の混合比率は、特に制限はないが、展開溶剤に対する目的物の移動率（R<sub>f</sub> 値）が 0.1～0.7 の範囲となるように調整すればよい。

上記のヒドロシリル化反応工程で得られた化合物（1-1）に、式（7）で示されるジチオカルバミン酸金属塩を反応させることにより、式（1-2）で示されるケイ素化合物を得ることができる。



式（7）における R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、式（2-2-1）におけるこれらの記号と同様に定義される基であり、M<sup>1</sup> は周期律表第 1 族または第 2 族の金属元素であり、そして p は M<sup>1</sup> の原子価と同じ値である。M<sup>1</sup> の例は、Li、Na、K、Cu、Mg、Ca、Zn などである。M<sup>1</sup> の好ましい例は Na および K である。



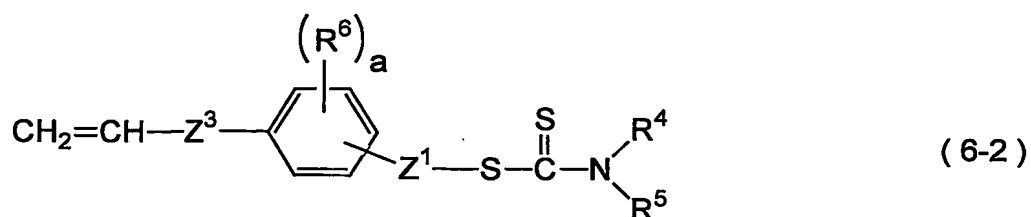
この式における A<sup>2</sup> は前記の式（2-2-1）で示される基であり、この他の記号は式（1-1）におけるこれらの記号と同一の意味を有する。

化合物（1-1）と化合物（7）との反応は、定量的な求核置換反応であり、副反応は起こらない。しかしながら、ジチオカルバミン酸塩の好ましい使用量は

、化合物（１－１）中のハロゲン含有量に対する当量比で１～５倍である。この塩を多く用いることにより、反応時間を短くすることができる。反応は、通常、窒素ガスのような不活性気体雰囲気中、原料に対して不活性な乾燥した有機溶剤中で行う。有機溶剤の例は、低級アルコール（例：メタノール）、環状エーテル（例：テトラヒドロフランおよびジオキサン）、および芳香族炭化水素（例：トルエンおよびキシレン）である。有機溶剤の好ましい例は、テトラヒドロフランおよびメタノールである。好ましい反応温度は、ジチオカルバメートが熱分解する可能性を考慮すると、１２０℃以下である。更に好ましい温度は１００℃以下である。反応時間には特に制限はないが、通常１～１０時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。必要に応じてベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルアンモニウムクロライド、ジオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミンまたはジメチルアニリンなどの相間移動触媒を反応に用いることができる。

反応混合物中の化合物（１－２）は、前記の再沈殿操作による精製法または／およびカラムクロマトグラフ法により精製される。ジチオカルバミン酸塩と化合物（１－１）との反応および化合物（１－２）の精製は、紫外線がカットされた蛍光灯および紫外線カットフィルムが装着されたドラフト内で実施されねばならない。そして、化合物（１－２）は、光増感基であるジチオカルバメートを有しているため、非水環境下、窒素やアルゴンなどの不活性気体を封入した遮光容器内で冷暗所にて保存されなければならない。

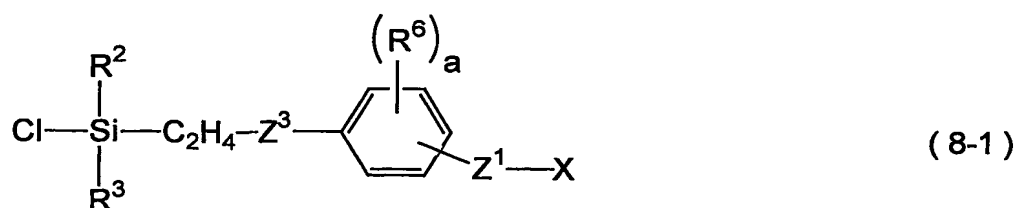
化合物（１－２）は、ジチオカルバミン酸金属塩とハロゲン化アルキル基との反応工程を先に実施する方法でも製造することができる。この製造法は、最初に前記の化合物（６－１）と化合物（７）とを反応させて、式（６－２）で示される化合物とする方法である。



この式における記号は式（２－２－１）における記号と同様に定義される。ベンゼン環への $\text{Z}^1$ および $\text{R}^6$ の結合位置は、式（２－２－１）におけるこれらの記号の結合位置と同一である。

この反応自体は、基本的に前記の化合物（１－１）と化合物（７）との反応と同じであり、この反応の場合と同様にして実施できる。しかしながら、重合性の基を有する化合物を取り扱う点で、前記の製造法での化合物（５）と化合物（６－１）との反応における場合と同様の注意が必要である。即ち、反応温度をかなり低く２０～８０℃くらいにする必要があるし、重合禁止剤の使用も必要である。そして、反応および精製工程のみならず、生成物の保管に際してもできるだけ紫外線を遮断しなければならない。そして、前記の化合物（５）と化合物（６－２）とのヒドロシリル化反応により、化合物（１－２）を得ることができる。このヒドロシリル化反応は、化合物（５）と化合物（６－１）との反応と同様にして実施することができる。

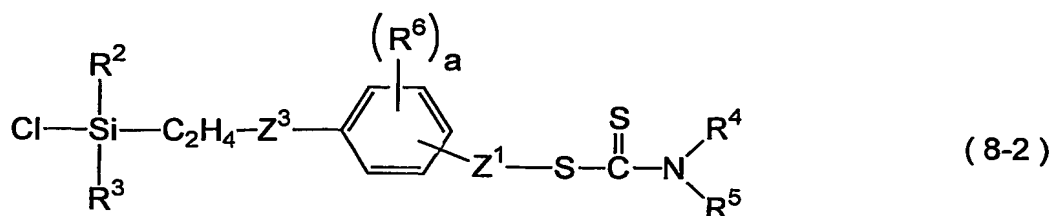
化合物（１－１）は、化合物（３－１）または化合物（３－２）を用いる反応を最終反応工程とする製造方法によっても製造することができる。まず遷移金属触媒の存在下で、化合物（４）と化合物（６－１）とをヒドロシリル化反応させて、化合物（８－１）を製造する。



式(8-1)において、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は式(4)におけるこれらの記号と同一の意味を有し、他の記号は式(6-1)におけるそれぞれの記号と同一の意味を有する。ベンゼン環への  $\text{Z}^1$  および  $\text{R}^6$  の結合位置は、式(6-1)におけるこれらの記号の結合位置と同一である。

そして、化合物(8-1)と、化合物(3-1)または化合物(3-2)とを反応させて、化合物(1-1)を製造することができる。化合物(4)と化合物(6-1)とのヒドロシリル化反応は、化合物(5)と化合物(6-1)とのヒドロシリル化反応と同様にして実施することができる。化合物(8-1)と化合物(3-1)または化合物(3-2)との反応は、化合物(4)と化合物(3-1)または化合物(3-2)との反応と同様にして実施することができる。

化合物(1-2)も、化合物(3-1)または化合物(3-2)を用いる反応を最終反応工程とする製造方法によって製造することができる。即ち、まず化合物(6-1)と化合物(7)とから化合物(6-2)を得、次にこの化合物(6-2)と化合物(4)とのヒドロシリル化反応によって化合物を製造する。



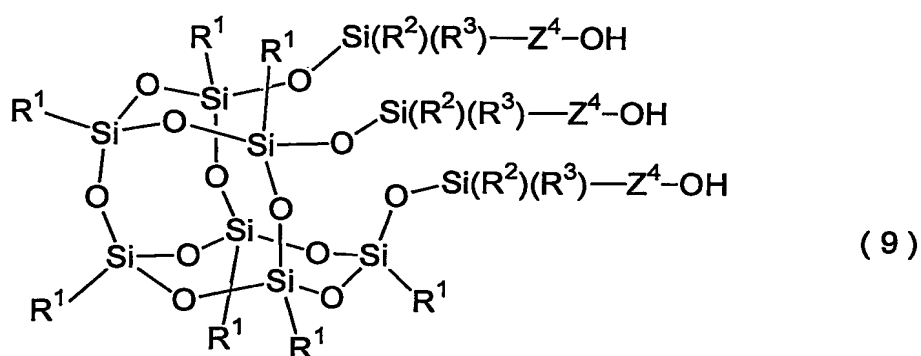
式(8-2)において、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は式(4)におけるこれらの記号と同一の意味を有し、他の記号は式(6-2)における記号と同一の意味を有する。ベ

ンゼン環への $Z^1$ および $R^6$ の結合位置は、式(6-2)におけるこれらの記号の結合位置と同一である。

そして最後に、この化合物(8-2)と化合物(3-1)または化合物(3-2)とを反応させることにより、化合物(1-2)を製造することができる。化合物(6-2)と化合物(4)とのヒドロシリル化反応は、化合物(5)と化合物(6-1)とのヒドロシリル化反応と同様にして実施することができる。化合物(8-2)と化合物(3-1)または化合物(3-2)との反応は、化合物(4)と化合物(3-1)または化合物(3-2)との反応と同様にして実施することができる。なお、化合物(8-2)の製造方法としては、前記の化合物(8-1)と化合物(7)とを反応させる方法も考えられる。

次に、本発明のケイ素化合物のうちの化合物(1-3)の製造方法について説明する。

この方法で用いられる好ましい原料は、式(9)で示されるケイ素化合物である。



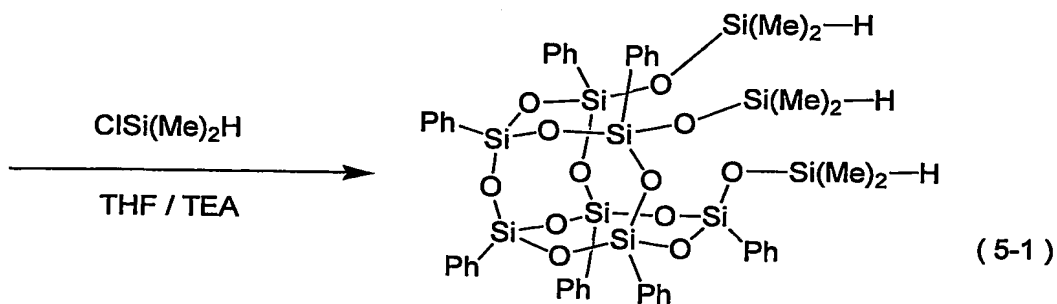
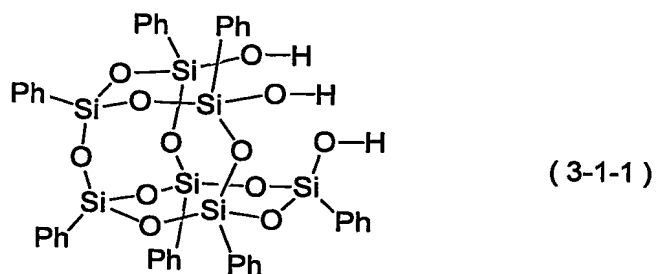
この式における $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、式(1)におけるこれらの記号と同様に定義される基であり、 $Z^4$ は式(2-3)における $Z^4$ と同様に定義される基である。そして、この化合物(9)に $\alpha$ 位の炭素にハロゲンが結合している化合物(10)を反応させることにより化合物(1-3)が得られる。



- この式における $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ および $\text{X}^1$ は、式(2-3)におけるこれらの記号と同様に定義される基であり、 $\text{X}^2$ はハロゲンである。このハロゲンの例は塩素、臭素およびヨウ素であり、塩素および臭素が好ましい。 $\text{X}^1$ と $\text{X}^2$ は同一であっても異なってもよい。

- 次のスキーム1（またはスキーム2）およびスキーム3に示す合成経路は、化合物(1-3)を製造する方法の具体例の1つである。以下のスキームにおいて、 $\text{Pt}_2(\text{dvs})_3$ は白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体であり、 $\text{Me}$ はメチルであり、 $\text{Ph}$ はフェニルであり、THFはテトラヒドロフランであり、そしてTEAはトリエチルアミンである。

<スキーム1>

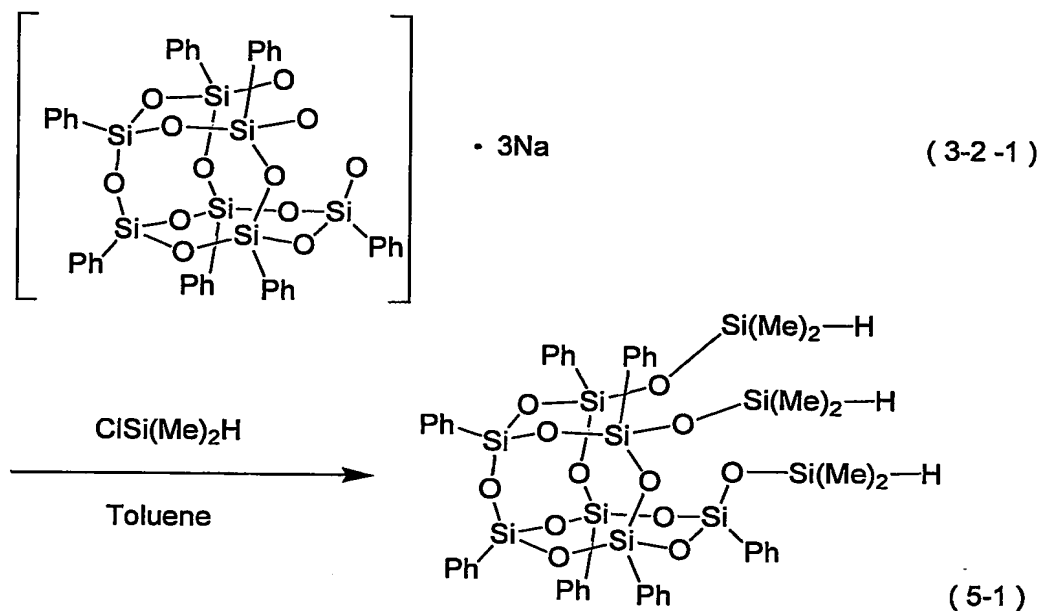


- 15 即ち、スキーム1では、トリエチルアミンの存在下、THFを溶剤とし、室温

中において化合物(3-1-1)とジメチルクロロシランとを反応させて化合物(5-1)とする。化合物(3-1-1)は、Organometallics, 10, 2526-(1991)に記載されている。

<スキーム2>

5

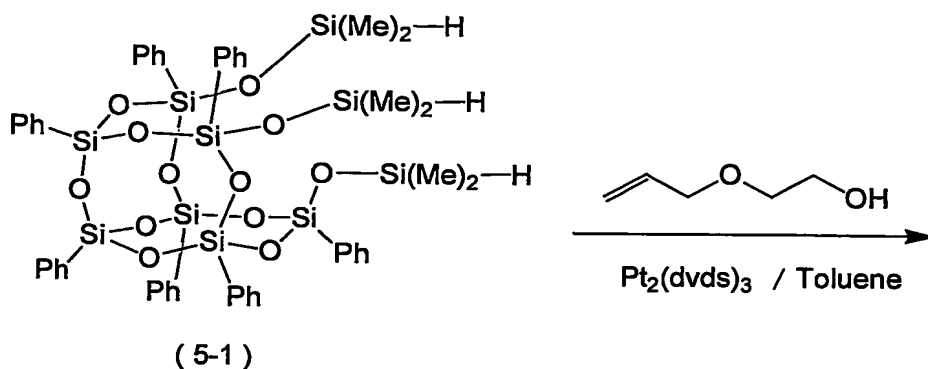


スキーム2では、トリエチルアミンの非存在下で、トルエンを溶剤とし、加熱還流下において化合物(3-2-1)とジメチルクロロシランとを反応させて化合物(5-1)とする。化合物(3-2-1)はWO 02/094839パンフレットに記載されている。スキーム1とスキーム2のいずれの方法も採用することができる。これらのスキームは化合物(1-1)および化合物(1-2)の製造にも共通する具体例である。

10



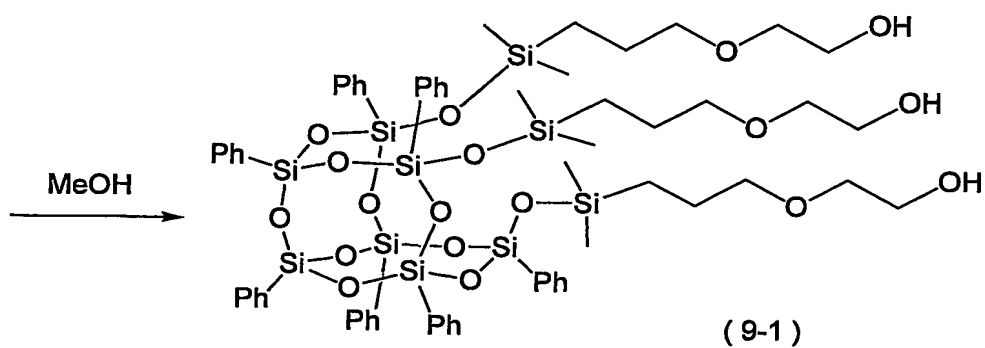
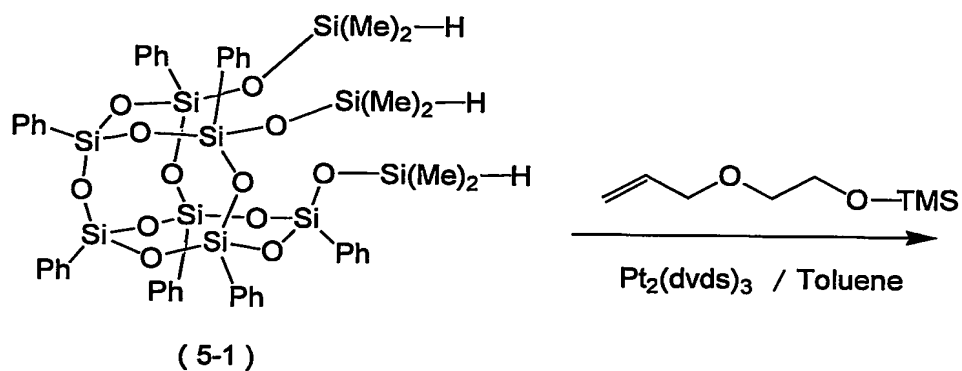
## &lt;スキーム 3&gt;



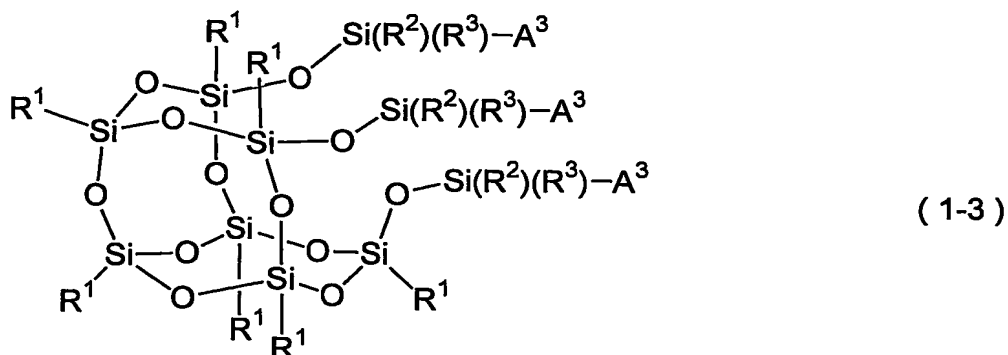
そして、スキーム 3 において、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の存在下、トルエン中で化合物 (5-1) とアルケニル基を有するアルコールとをヒドロシリル化反応させることにより、水酸基を有する化合物 (9-1) とすることができる。なお、これらの合成経路は、化合物 (9) を製造するための一例であり、本発明を限定するものではない。

さらに化合物 (9) は、下記の方法によって製造することもできる。まず、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の存在下、トルエン中において化合物 (5-1) とトリメチルシリル基で保護されたアルケニル基を有するアルコールとをヒドロシリル化反応させることにより化合物 (9-T) を製造する。次いで、室温中または僅かに加温 (40℃) した条件下で、大過剰のメタノールを用いるアルコールシスによって、水酸基を有する化合物 (9-1) に誘導する。なお、以下のスキームにおいて、TMS はトリメチルシリル基である。

## &lt;スキーム 4&gt;



このようにして得られる化合物 (9) に化合物 (10) を反応させることによ  
 5 って、本発明の化合物の好ましい例である化合物 (1-3) を得ることができる。



式(1-3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は式(9)におけるこれらの記号と同一の意味を有し、A<sup>3</sup>は前記の式(2-3)で示される基である。

- 5 化合物(9)は化合物(10)と容易に反応してエステルとなる。反応に際して副生するハロゲン化水素は、脱水や二重結合部位への付加等の副反応を誘発するので、これを除去するために有機塩基を共存させて反応を行う。有機塩基の例は、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンおよびテトラメチル尿素である。副反応を抑制し、反応を速やかに進行させることができれば、他の有機塩
- 10 基でもよい。そして、有機塩基の最も好ましい例はトリエチルアミンである。この反応は定量的に進行する求核置換反応であるが、化合物(10)の使用量は化合物(9)に対する当量比で1~10倍であることが好ましい。化合物(10)の使用量を多くすることで、全ての化合物(9)を反応させることが可能であるし、反応時間を短くすることもできる。
- 15 この反応は通常、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性気体雰囲気中で、原料に対して不活性な乾燥した有機溶剤を用いて行う。有機溶剤の例は、環式エーテル(THF、ジオキサンなど)、芳香族炭化水素(トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素(メチレンクロライド、クロロホルムなど)および四塩化炭素である。そして、有機溶剤の好ましい例はメチレンクロライドである。反応温
- 20 度には特に制限はない。しかしながら、この反応は発熱を伴いながら激しく進行するため、通常は低温条件下で行う方がよい。好ましい反応温度は100℃以下であり、最も好ましい反応温度は35℃以下である。実際には、変則的な反応温

度調節下で反応させてもよい。例えば、初期においては、ドライアイスーメタノール浴または氷浴を用いて反応系を冷却しながら反応させ、その後室温付近まで昇温させて引き続き反応させてもよい。反応時間には特に制限は無い。通常、1～10時間で目的とするケイ素化合物を得ることができる。

- 5 以下の説明では、未反応の原料化合物および溶剤を総称して「不純物」と称することがある。未反応の原料化合物や溶剤を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(1-3)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再沈殿操作によって精製することが好ましい。この精製法
- 10 は次のように行われる。まず、化合物(1-3)および不純物をともに溶解する溶剤に、反応液を溶解させる。このときの化合物(1-3)の好ましい濃度は、大まかに言えば1～15重量%である。次に、化合物(1-3)は溶解しないけれども不純物は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて化合物(1-3)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(1-3)および不純物をともに溶解するために用いた溶剤の重量に基づいて20～50倍で
- 15 ある。この使用量範囲も大まかな基準であり、前記の化合物(1-3)の濃度範囲とともに、必ずしもこれらの範囲内でなくてもよい。

- 化合物(1-3)を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、化合物(1-3)を溶解させるための溶剤と相溶し、化合物(1-3)を全く溶解せず、不純物のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。
- 20

- 25 次に、化合物(1)を用いて重合を開始させることができる付加重合性単量体について説明する。この付加重合性単量体は、付加重合性の二重結合を少なくとも1つ有する単量体である。付加重合性の二重結合を1つ有する単量体の例の1

つは、(メタ) アクリル酸誘導体である。その具体例は、(メタ) アクリル酸、  
 メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メ  
 タ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) ア  
 クリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アク  
 5 リレート、*n*-ペンチル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレ  
 ート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-ヘプチル (メタ) アクリレ  
 ート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレ  
 ート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メ  
 タ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、トルイル (メタ) アクリ  
 10 レート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレ  
 ート、3-メトキシプロピル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ  
 ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ  
 プロピル (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、グリシジル  
 (メタ) アクリレート、3-エチル-3- (メタ) アクリロイルオキシメチルオ  
 15 キセタン、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ) ア  
 クリレート 2-アミノエチル、2- (2-プロモプロパノイルオキシ) エチル (メ  
 タ) アクリレート、2- (2-プロモイソブチリルオキシ) エチル (メタ) ア  
 クリレート、1- (メタ) アクリロキシ-2-フェニル-2- (2, 2, 6, 6-  
 テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ) エタン、(1- (4- ( (4- (メ  
 20 タ) アクリロキシ) エトキシエチル) フェニルエトキシ) ピペリジン、 $\gamma$ - (メ  
 タ) アクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、3- (3, 5, 7, 9, 1  
 1, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1  
 5. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、  
 3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>]  
 25 9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサ-1-イル  
 ) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-  
 ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>.

- <sup>1 3</sup> ] オクタシロキサナー1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタ
- 5 フェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イルオキシ) ジメチルシリル ] プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
- 10 -ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3
- 15 - [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサナー1-イルオキシ) ジメチルシ
- 20 リル] プロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、トリフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロメ
- 25 チル (メタ) アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロデシ

ルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキサデシルエチル (メタ) アクリレートおよび2- (メタ) アクリロイルオキシエチルフォスフォリルコリンである。

付加重合性の二重結合を1つ有する単量体のもう1つの例は、スチレン系単量体である。その具体例は、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-アミノスチレン、p-スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルフェニルメチルジチオカルバメート、2- (2-プロモプロパノイルオキシ) スチレン、2- (2-プロモイソブチルオキシ) スチレン、1- (2-((4-ビニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1- (4-ビニルフェニル) -3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1- (4-ビニルフェニル) -3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1- (4-ビニルフェニル) -3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1- (4-ビニルフェニル) -3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、1- (4-ビニルフェニル) -3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup>. 9. 1<sup>5</sup>. 1<sup>5</sup>. 1<sup>7</sup>. 1<sup>3</sup>]

<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5  
 , 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1  
 . 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-イル) エチルス  
 チレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシク  
 5 ロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-  
 イル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエ  
 チルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシ  
 ロキサレンー1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5  
 , 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1  
 10 <sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-イルオキシ) ジメチ  
 ルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプ  
 タイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup>  
 ] オクタシロキサレンー1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-  
 ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> . 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-イル  
 15 オキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、および3- ( (3, 5, 7, 9, 1  
 1, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3</sup> . 9 . 1<sup>5</sup> .  
 1<sup>5</sup> . 1<sup>7</sup> . 1<sup>3</sup> ] オクタシロキサレンー1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチ  
 ルスチレンである。

20 付加重合性の二重結合を1つ有する単量体のその他の例は、フッ素含有ビニル  
 単量体 (パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンな  
 ど)、ケイ素含有ビニル系単量体 (ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエト  
 キシシランなど)、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエ  
 ステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル  
 25 およびジアルキルエステル、マレイミド系単量体 (マレイミド、メチルマレイミ  
 ド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレ  
 イミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フ



エニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど)、ニトリル基を有する単量体(アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど)、アミド基を有する単量体(アクリルアミド、メタクリルアミドなど)、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなど)、オレフィン類(エチレン、プロピレンなど)、共役ジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなど)、ハロゲン化ビニル(塩化ビニルなど)、ハロゲン化ビニリデン(塩化ビニリデンなど)、ハロゲン化アリル(塩化アリルなど)、アリルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトンおよびビニルイソシアナートである。さらに、重合性二重結合を1分子中に1つ有し、主鎖がスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、ジオルガノシロキサンまたはアルキレングリコールのマクロマーであるマクロ単量体も挙げられる。

付加重合性二重結合を2つ有する単量体の例は、ジビニルベンゼンおよびジ(メタ)アクリレート系単量体である。ジ(メタ)アクリレート系単量体の例は、

1, 3-ブタンジオール ジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオール ジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオール ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン ジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラブromoビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロキシポリエトキシ]ビスフェノールA、1, 3-ビス(ヒドロキシエチル) 5, 5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオール ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジ(メタ)アクリレートおよびビス[(メタ)アクリロイルオキシプロピル

〕テトラメチルジシロキサンである。さらに、分子中に重合性二重結合を2つ有し、主鎖がスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、ジオルガノシロキサンまたはアルキレングリコールのマクロマーであるマクロ単量体もあげられる。

付加重合性二重結合を3つ以上有する単量体の例は、トリメチロールプロパン

- 5     トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール   トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール   テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール   モノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチルイソシアネート)   トリ(メタ)アクリレート、トリス(ジエチレングリコール)トリメレート   トリ(メタ)アクリレート、3, 7, 14-トリス[ ( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ) ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタエチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>. 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ) ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソブチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>. 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ) ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソオクチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>. 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ( ( (メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ) ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフェニルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5</sup>. 1<sup>1</sup>]ヘプタシロキサン、オクタキス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ)オクタシルセスキオキサン、およびオクタキス(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)オクタシルセスキオキサン
- 20     である。更に、分子中に重合性二重結合を3個以上を有し、主鎖がスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、ジオルガノシロキサンまたはアルキレングリコールのマクロマーであるマクロ単量体も挙げられる。
- 25

上記の単量体は単独で用いてもよいし、複数を共重合させてもよい。共重合させる際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でもよい。そして、本発明で用いる好ましい単量体は、(メタ)アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体である。より好ましい単量体は(メタ)アクリル酸誘導体である。複数の(メタ)アクリル酸誘導体を共重合させてもよいし、複数のスチレン誘導体を共重合させてもよい。少なくとも1つの(メタ)アクリル酸誘導体と少なくとも1つのスチレン誘導体を共重合させてもよい。

次に、化合物(1-1)または化合物(1-3)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、付加重合性単量体を原子移動ラジカル重合させる方法について説明する。本発明における原子移動ラジカル重合法はリビングラジカル重合法の一つである。リビングラジカル重合法が記載されている文献の例は、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614、およびMacromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866である。

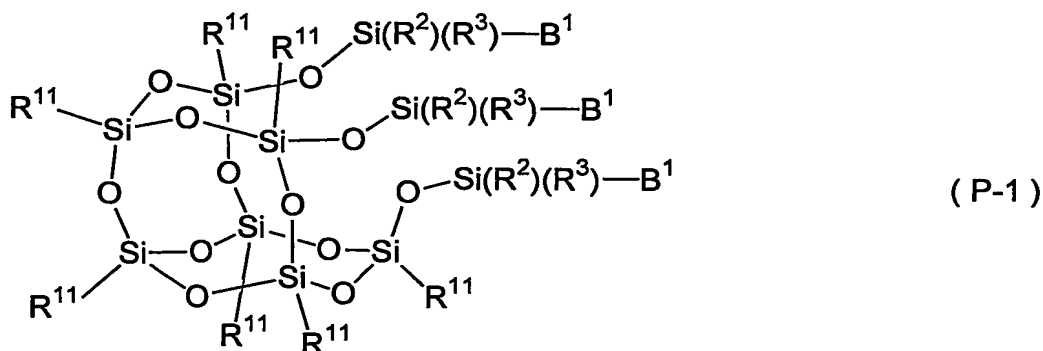
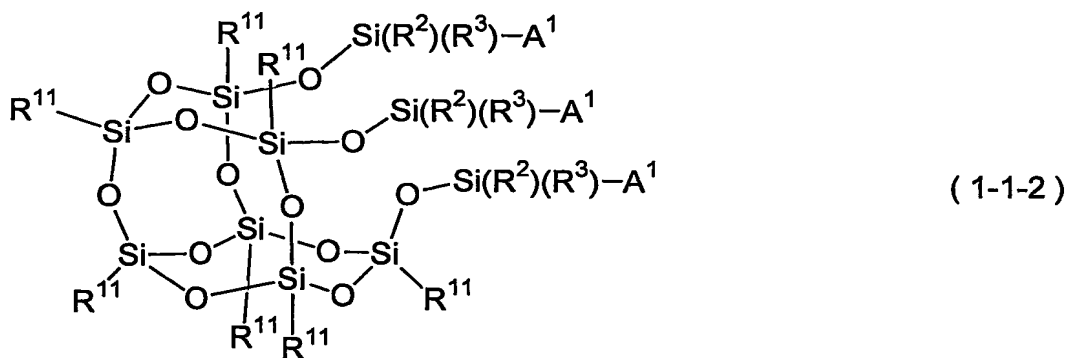
重合触媒として用いられる遷移金属錯体の好ましい例は、周期律表第7族、8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましい触媒は、0価の銅の錯体、1価の銅の錯体、2価のルテニウムの錯体、2価の鉄の錯体および2価のニッケルの錯体である。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物の例は、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などである。銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルもしくはその誘導体、1, 10-フェナントロリンもしくはその誘導体、ピリジルメタンイミン(N-(n-プロピル)-2-ピリジルメタンイミンなど)、ポリアミン(テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミンなど)、またはL-(-)-スパルテイン等の多環式アルカロイドが配位子として添加される。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $RuCl_2(PPh_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド

類が添加される。これら以外の好適な触媒の例は、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ )、および2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2 (\text{PBu}_3)_2$ ) である。

- 5 重合反応には溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤の例は、炭化水素（例：ベンゼン、トルエンなど）、エーテル（例：ジエチルエーテル、THF、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなど）、ハロゲン化炭化水素（例：塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど）、ケトン（例：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、アルコール（例：メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなど）、ニトリル（例：アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、エステル（例：酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート系溶剤（例：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アミド系溶剤（例：N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなど）、
- 10 ハイドロクロロフルオロカーボン系溶剤（例：HCFC-141b、HCFC-225など）、ハイドロフルオロカーボン系溶剤（例：HFCsなど）、パーフルオロカーボン系溶剤（例：パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサンなど）、脂環式ハイドロフルオロカーボン系溶剤（例：フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタンなど）、酸素含有フッ素系溶剤（例：
- 15 フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコールなど）、および水である。ここに挙げた括弧内の化合物は、それぞれの溶剤の好ましい例である。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。エマルジョン系もしくは超臨界流体 $\text{CO}_2$ を媒体とする系においても重合を行うことができる。なお、用いることができる溶剤はこれらの例に制限されない。
- 20 原子移動ラジカル重合は、付加重合性単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。重合触媒または生成ラジカルは、酸素と接触すると失活する恐れがある。そのような場合には重合速度が低下したり、
- 25

良好なりビング重合体を得られなかったりするため、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが肝要である。この反応では、あらかじめ、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要がある。そして、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。原子移動ラジカル重合には慣用の方法を採用することができ、重合方法によって特に制限されない。例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、または塊状-懸濁重合法などを採用することができる。そして、重合温度は0～200℃の範囲であり、好ましい重合温度は、室温～150℃の範囲である。

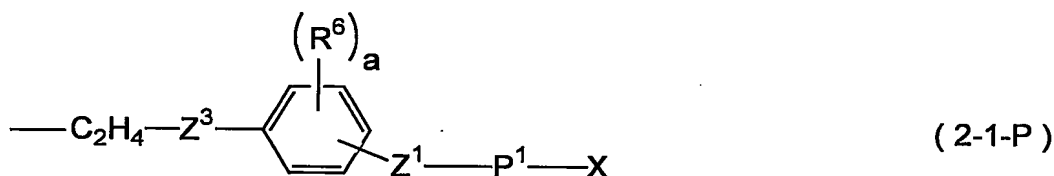
- 化合物(1-1-2)を開始剤として用いるとき、上記の方法により得られる重合体は式(P-1)で示される。以下の説明では、式(P-1)で示される重合体を重合体(P-1)で表記する。



- 式(1-1-2)において、すべてのR<sup>11</sup>は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の-CH<sub>2</sub>-が-O-

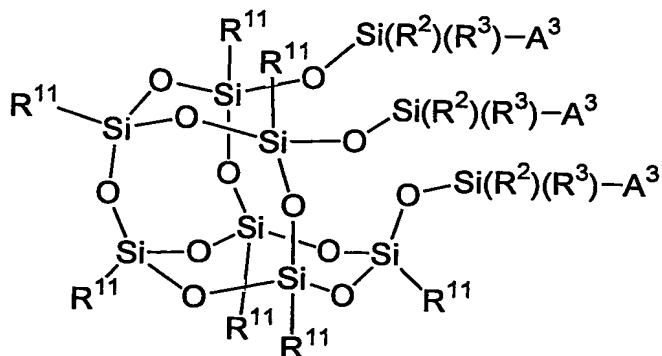
—CH=CH—、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基である。R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である。そして、A<sup>1</sup>は式(2-1)で示される基である。

式(P-1)において、R<sup>11</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は式(1-1-2)におけるこれらの記号と同一の意味を有し、B<sup>1</sup> は式(2-1-P)で示される基である。

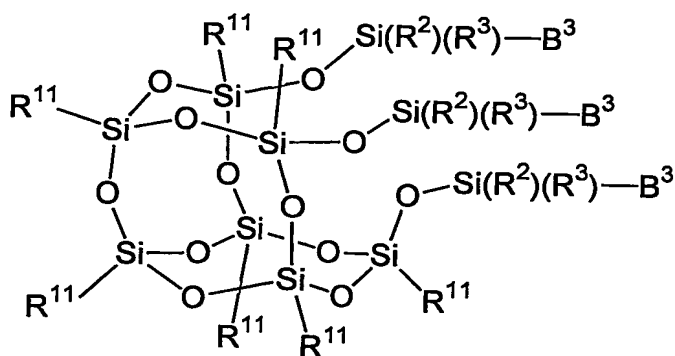


この式において、P<sup>1</sup> は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。そして、その他の記号は式(2-1)における記号と同一の意味を有する。

化合物(1-3-2)を開始剤として用いるとき、上記の方法により得られる重合体は式(P-3)で示される。以下の説明では、式(P-3)で示される重合体を重合体(P-3)で表記する。

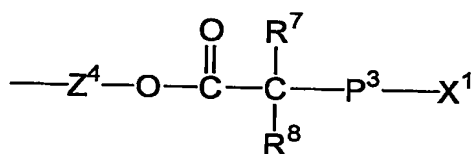


(1-3-2)



(P-3)

これらの式において、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は式 (1-1-2) におけるこれ  
 5 らの記号と同様に定義される基であり、 $\text{A}^3$  は式 (2-3) で示される基であり、  
 そして  $\text{B}^3$  は式 (2-3-P) で示される基である。



(2-3-P)

この式において、 $\text{P}^3$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の  
 10 連鎖であり、この他の記号は式 (2-3) におけるこれらの記号と同一の意味を  
 有する。

用いる単量体を適当に選ぶことによって、重合体 (P-3) の構造を制御する  
 ことが可能である。例えば、単量体の単独重合を行えば、ホモポリマーが結合し

たシルセスキオキサンが得られる。複数の単量体を同時に添加して重合するとランダム共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。単量体を逐次的に添加する方法、例えば、最初の単量体の重合が完結した後に、2番目の単量体を添加して重合を完結させる方法を採用すれば、ブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。この段階的な重合を複数の単量体を用いて繰り返すことにより、マルチブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。そして、必要に応じて多官能単量体を共存させることで、三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。

通常、付加重合性単量体を重合させる時に、重合性官能基を有すると同時に開始剤としての機能をも有する化合物を併用することにより、高分岐型ポリマーが結合したシルセスキオキサンを得ることができる。このような化合物の例は、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)スチレンおよび2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)スチレンである。(メタ)アクリル基またはスチリル基を有するケイ素化合物を併用することにより、重合体の構造中にケイ素原子を含む構成単位を導入することができる。このケイ素化合物の例は、トリアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサンおよびシルセスキオキサンである。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有する付加重合性単量体を共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式(例えばニトロキシル重合や光イニフィエータ重合)で付加重合性単量体を重合させて、グラフト共重合体を形成させることもできる。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有する付加重合性単量体の例は、1-(2-(4-ビニルフェニルメトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-2-フェニル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジンおよびビニルフェニルメチルジチオカルバメートである。



- グリシジル基を有する単量体（例：グリシジル（メタ）アクリレート）、オキシセタン基を有する単量体（例：3-エチル-3-（メタ）アクリロイルオキシメチルオキシセタン）、またはジオキソランを有する単量体（例：4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン）と
- 5 共重合させた後、得られた重合体に熱潜在性または光潜在性カチオン重合開始剤として脂肪族スルフォニウム塩、芳香族スルフォニウム塩または芳香族アイオドニウム塩を添加すれば、カチオン重合により三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。熱潜在性カチオン重合開始剤である脂肪族スルフォニウム塩の例は、3-メチル-2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフル
- 10 オロアンチモネートおよび2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートであり、これらは旭電化工業株式会社より販売されている。熱潜在性あるいは光潜在性カチオン重合開始剤である芳香族スルフォニウム塩は、三新化学工業株式会社および旭電化工業株式会社から数多くの製品が販売されている。ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロ
- 15 アンチモネートも芳香族スルフォニウム塩の例である。芳香族アイオドニウム塩の例は、（4-ペンタデシルオキシフェニル）フェニルアイオドニウムヘキサフルオロアンチモネートである。光潜在性カチオン重合を行う際には光増感剤、例えばアデカオプトマーSP-100（旭電化工業株式会社製）を併用してもよい。またカチオン重合による三次元網目構造を有する架橋重合体を得る際には、単官
- 20 能あるいは多官能のグリシジル系架橋剤、あるいは単官能あるいは多官能のオキシセタン系架橋剤を共存させていてもよい。

- 次に重合体（P-3）の精製方法について説明する。この重合体の単離・精製は、未反応の付加重合性単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、再沈殿操作による精製法が好ましい。この精製法は次のように
- 25 行われる。まず、重合体（P-3）および未反応の単量体を含む重合反応液に、重合体（P-3）は溶解しないけれども未反応の単量体は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて重合体（P-3）のみを沈殿させる。沈殿剤

の好ましい使用量は、前記の重合反応液の重量に基づいて20～50倍である。

好ましい沈殿剤は、重合時に用いる溶剤と相溶し、重合体(P-3)を全く溶解せず、未反応の単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類および脂肪族炭化水素である。特に好ましい沈殿剤はメタノールおよびヘキサンである。そして、未反応単量体の除去効率をさらにあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。この方法により、重合体(P-3)のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応単量体と重合体とを分離することができる。

上記の方法により単離した重合体(P-3)には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性などの問題が生ずることがある。従って、重合反応終了時にこの触媒残渣を除去する必要がある。触媒残渣は、活性炭などを用いる吸着処理により除去することができる。活性炭以外の吸着剤の例は、イオン交換樹脂(酸性、塩基性またはキレート形)、および無機系吸着剤である。無機系吸着剤は、固体酸、固体塩基、または中性の性格を有する。そしてこれは、多孔質構造の粒子であるため、非常に高い吸着能を有する。低温から高温までの広い温度範囲で使用可能であることも、無機系吸着剤の特徴の1つである。

無機系吸着剤の例は、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート、活性アルミナ、酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤、ゼオライト(zeolite)系吸着剤、ドーソナイト(dawsonite)類化合物、およびハイドロタルサイト(hydrotalcite)類化合物である。ゼオライトには天然産と合成品があるが、いずれでもよい。二酸化ケイ素には結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類があるけれども、本発明においては、種類に関係なく、粉体状の二酸化ケイ素が使用可能である。天然アルミニウムシリケートの例は、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土などである。合成アルミニウムシリケートは、比表面積も大きく吸着能力が高いハイドロタルサイト類化合物は、アルミニウム・マグネシウム水酸化物の

含水炭酸塩である。

酸性吸着剤および塩基性吸着剤は、活性炭と併用されることが好ましい。酸性吸着剤の例は、酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートなどである。塩基性吸着剤の例は、活性アルミナ、前記のゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト  
5 ト類化合物などである。これらの吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。そして、原子移動ラジカル重合により製造される重合体（P-3）は、活性アルミナと接触させることにより精製することができる。活性アルミナは、アルドリッチ社などからの市販品を用いることができる。活性アルミナをこれ以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は、吸着剤を混合して接触  
10 させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は反応液そのままでよく、反応液を溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤は、重合体の貧溶剤でないことのみを条件として、一般的な溶剤から選択されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はない。一般的には、0℃～200℃で処理すればよい。好ましい温度範囲は室温～180℃である。そして吸  
15 着剤の使用量は、重合体（P-3）の重量に基づいて、0.1～500重量%の範囲である。経済性と操作面を考慮すると、好ましい範囲は0.5～10重量%である。

吸着剤と重合体溶液の固液接触には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式の方法が利用できる。この他に、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液す  
20 る固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式などの連続式の方法も利用できる。さらに必要に応じて、攪拌による混合分散操作に、容器の振とうまたは超音波の利用などの、分散効率を向上させる操作を組み合わせることができる。重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて水洗処  
25 理を行い、精製された重合体溶液を得る。吸着剤による処理は、最終生成物である重合体（P-3）に対して行えばよいが、この重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるプロ

ック共重合体の各重合段階において、この重合体を単離し、吸着処理を行なうことも可能である。吸着剤による処理を行った重合体（P-3）は、貧溶剤中で析出させたり、溶剤などの揮発成分を減圧下で溜去することにより分離してもよい。

重合体（P-3）の分子量および分子量分布の解析方法について説明する。通常、

- 5 付加重合体の分子量は、ポリスチレンやポリ（メチルメタクリレート）のような直鎖状のポリマーを標準試料とした校正曲線を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。しかしながら、重合体（P-3）はシルセスキオキサンを起点にしたビニル系単量体の重合体、すなわち分岐型の高分子化合物に属する。そのため、重合体（P-3）の構造のまま
- 10 では、その分子量を求めるに当たって、ポリスチレンやポリ（メチルメタクリレート）のような直鎖状の重合体を標準試料とした校正曲線を用いることは分子量解析の精度上、問題点を有すると考えられる。しかし、重合体（P-3）は末端部分がシルセスキオキサンであるため、酸性条件下または塩基性条件下で、容易に分解することができる。すなわち、シルセスキオキサンから付加重合体を切り
- 15 離した後に、その分子量を測定することによって、重合体部分の分子量解析の精度をさらに向上させることができる。酸性条件下で重合体（P-3）を分解する場合には、フッ化水素酸を用いることが好ましい。塩基性条件下で重合体（P-3）を分解する場合には、水酸化カリウムを用いることが好ましい。重合体（P-3）の分解は、均一系および不均一系のどちらでも行うことができる。例えば、
- 20 重合体（P-3）を溶解できる有機溶剤（THF、アセトニトリルなど）とフッ化水素酸との均一混合系で、重合体（P-3）のシルセスキオキサン部分を切り離すことができる。トルエンとフッ化水素酸との不均一混合系においても、シルセスキオキサン部分の分解を行うことが可能である。この際には、相間移動触媒の併用が好ましい。相間移動触媒の例は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロ
- 25 ライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルアンモニウムクロライド、ジオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどである。水酸化カリウム

を用いる場合は、THF、エタノールおよび水の混合溶剤中で分解をすることも可能である。

これらの方法により切り離した付加重合体についてGPCにより測定すれば、重合体(P-3)における付加重合体部分の分子量、いわゆるグラフト鎖の分子量を求めることができる。粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、重合体(P-3)そのものの分子量を求めることも可能である。重合体(P-3)の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。

重合体(P-3)のグラフト鎖の好ましい分子量は、ポリ(メチル メタアクリレート)換算で、数平均分子量が500~1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000~100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして分子量分布は、分散度( $M_w/M_n$ )で1.01~2.0の範囲であることが好ましい。

グラフト鎖の分子量は、ビニル系単量体と開始基である $\alpha$ -ハロエステル基との割合により調整することができる。すなわち、ビニル系単量体/ $\alpha$ -ハロエステル基のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、重合体(P-3)のグラフト鎖の理論分子量を予測することができる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\alpha\text{-ハロエステル基に対するビニル系単量体のモル倍率}) + MW_I$$

この計算式において、 $M_n$ は理論数平均分子量、 $MW_M$ はビニル系単量体の分子量、 $MW_I$ は $\alpha$ -ハロエステル基の分子量である。前記の数平均分子量範囲を有する重合体を得ようとする場合には、ビニル系単量体/ $\alpha$ -ハロエステル基のモル比を、およそ2/1~およそ40000/1、好ましくはおよそ10/1~およそ5000/1の範囲から選択できる。またこの数平均分子量は、重合時間を変化させることによって調整することもできる。

またビニル系単量体/化合物(1-3-2)のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、重合体(P-3)そのものの理論分子量を予測するこ

ともできる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{化合物 (1-3-2)} \\ \text{に対するビニル系単量体のモル倍率}) + MW_I$$

この計算式において、 $M_n$  は理論数平均分子量、 $MW_M$  はビニル系単量体の分子  
5 量、 $MW_I$  は化合物 (1-3-2) の分子量である。

単量体の消費率 (以下、「転化率」と称することがある。) を求める方法とし  
ては、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、ガスクロマトグラフィーのいずれの方法も採用す  
ることができる。

上記の重合体 (P-3) に関する説明は、重合体 (P-1) にも適用される。

10

次に、式 (2-2) で示されるジチオカルバメート基を有するケイ素化合物を  
開始剤としてビニル系単量体を光重合させる方法、いわゆるフォトイニフエタ重  
合法について説明する。このフォトイニフエタ重合において、ジチオカルバメー  
ト基が光によりラジカル解離し、優れた重合開始能および増感能を有することは  
15 よく知られている。この場合の光重合がラジカル重合であり、しかもリビング重  
合的であることもよく知られている。これらの情報は、例えば、Polymer Bulletin,  
11(1984), 135-、Macromolecules, 19(1986), 287-に開示されている。従って  
、ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物は、光照射されているか  
ぎり、重合開始能を維持し続けることが可能であり、あらゆるラジカル重合性単  
20 量体に対して光重合開始能力を有する。

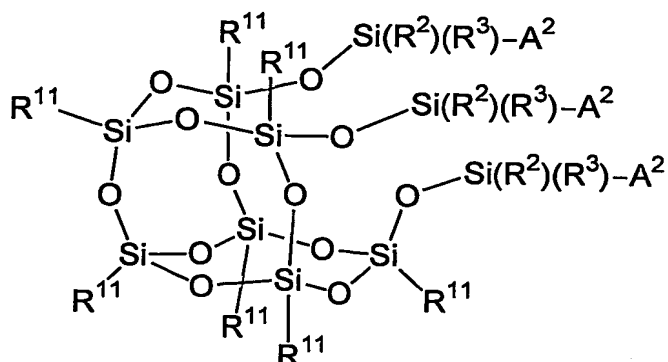
ジチオカルバメート基は、光重合の際に重合開始剤、連鎖移動剤および重合停  
止剤のそれぞれの機能を併せ持つこともよく知られており、その反応機構もすで  
に判明している。ジチオカルバメート基を有する本発明の化合物 (1-2) は、  
光照射により、ケイ素化合物に結合したアルキルフェニル基上のラジカルとジチ  
25 オカルバメートラジカルに解離する。そして、アルキルフェニル基上のラジカル  
は開始反応に関与し、ジチオカルバメートラジカルは停止反応に関与すること  
になる。光照射をやめるか、単量体が消費されつくされると、ジチオカルバメート

ラジカルが停止剤として成長末端に付加し、再びジチオカルバメート基を形成する。従って、このようにして生成した重合体も、光重合開始能を有する高分子光開始剤として用いることができる。本発明のジチオカルバメート基を有するケイ素化合物は、ジチオカルバメート基をラジカル解離させるのに必要なエネルギーを有する波長 250～500 nm の紫外線、より好ましくは波長 300～400 nm の紫外線を照射して分解させることによって、それと共存するビニル系単量体の重合を開始させることができる。

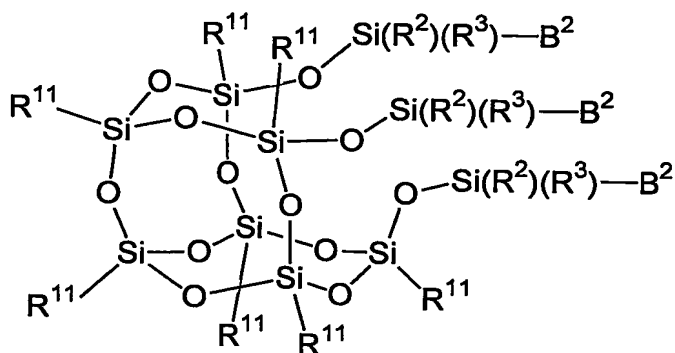
重合反応の実施形態は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合などから適宜採用することができる。溶液重合で製造する場合の溶剤としては、連鎖移動定数が小さく、かつビニル系単量体およびその重合体を溶解することができる溶剤が好ましい。このような好ましい溶剤の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサン、ヘプタンなどである。そして、250～500 nm の紫外線領域に特性吸収を持たない溶剤が、どちらかと言えば好ましい。重合温度は 0～200℃ の範囲であり、好ましくは室温～150℃ の範囲であるが、特に限定されない。

フォトイニフタ重合は、ビニル系単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。通常は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、たとえば不活性ガスの流通下で行うことが肝要である。予め、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要があるため、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。

化合物 (1-2-2) を開始剤として用いるとき、上記の方法により得られる重合体は式 (P-2) で示される。以下の説明では、式 (P-2) で示される重合体を重合体 (P-2) で表記する。

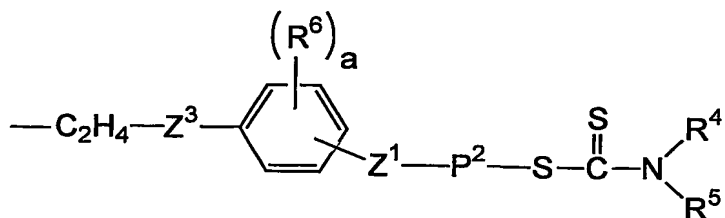


( 1-2-2 )



( P-2 )

- これらの式において、 $R^{11}$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は式 (1-1-2) におけるこれらの  
 5 の記号と同様に定義される基であり、 $A^2$  は式 (2-2) で示される基であり、そ  
 して  $B^2$  は式 (2-2-P) で示される基である。



( 2-2-P )

- この式における  $P^2$  はビニル系単量体の重合体からなる基であり、この他の記号  
 10 は式 (2-2) における記号と同様の意味を有し、そしてベンゼン環への  $Z^1$  およ  
 び  $R^6$  の結合位置は式 (2-2) におけるこれらの結合位置と同一である。



原子移動ラジカル重合法により重合体 (P-3) を得る場合と同様の方法で、重合体 (P-2) の構造を制御することが可能である。通常のビニル系単量体重合時にイニシエーター単量体、例えばN, N-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレンあるいはN-エチルジチオカルバモイルメチルスチレンなどを併用すること、

5 フォトイニファタ重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体と共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式 (例えば、原子移動ラジカル重合法) でビニル系単量体を重合させることにより、グラフト共重合体を形成させることもできる。フォトイニファタ重合に関与しない開始基を有する

10 ビニル系単量体の例は、1-(2-((4-エテニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル  
15 チル(メタ)アクリレート、2-(2-プロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、p-クロロメチルスチレン、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)スチレン、2-(2-プロモイソブチリルオキシ)スチレンなどである。

なお、フォトイニファタ重合終了後に、その末端のジチオカルバメート基を処理することによって、重合体 (P-2) を紫外線に対して不活性化することができる。不活性化する方法の例は、重合体 (P-2) を酸性溶液または塩基性溶液  
20 で処理する方法、250℃以上の高温で数分間処理する方法、波長220nm以下の高エネルギーの電磁線を照射する方法、紫外線吸収基を有する単量体を添加後に光重合させる方法、単に紫外線吸収剤を添加する方法などである。得られた重合体 (P-2) に紫外線を照射しながら、連鎖移動定数の大きな試薬 (チオール誘導体、チウラム、ザンデート類、ニトロキシド類など) を添加することによ  
25 って、末端ジチオカルバメート基を置換することも可能である。

重合体 (P-2) の単離・精製方法について説明する。この化合物の単離・精

製は、未反応のビニル系単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、前記の再沈殿操作による精製法が好ましい。この方法により、重合体（P-2）のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応単量体と重合体とを分離することができる。溶剤や未反応単量体などの揮発成分を減圧条件下で溜去することにより、重合体を単離してもよい。重合体（P-2）を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、重合体（P-2）の溶剤と相溶し、重合体（P-2）を全く溶解せず、不純物または未反応単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は、低級アルコール類、脂肪族炭化水素類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールまたはヘキサンである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。

重合体（P-2）の分子量および分子量分布は、重合体（P-3）について説明した方法と同様にして解析することができる。シルセスキオキサンに結合したビニル系単量体の重合体、いわゆるグラフト鎖の数平均分子量は、500～1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000～100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして、グラフト鎖の分子量分布は、分散度で1.01～3.0の範囲であることが好ましい。また粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、重合体（P-2）の分子量を求めることも可能である。重合体（P-2）の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。重合体（P-2）におけるグラフト鎖の分子量は、重合体（P-3）の場合と同様にして調整することができる。

#### [発明を実施するための最良の形態]

実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に

限定されない。

実施例で用いる記号の意味は次の通りである。

Ph : フェニル

CH : シクロヘキシル

5 CP : シクロペンチル

Et : エチル

iBu : イソブチル

iOc : イソオクチル

TFPr : トリフルオロプロピル

10 TDFOc : トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル

TMS : トリメチルシリル

Mn : 数平均分子量

Mw : 重量平均分子量

そして、実施例における分子量のデータは、すべてGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法) によって求めたポリスチレン換算値である。以下に、GPCの測定条件を示す。

装置 : 日本分光株式会社製、JASCO GULLIVER 1500 (インテリジェント示差屈折率計 RI-1530)

溶剤 : テトラヒドロフラン (THF)

20 流速 : 1 ml/min

カラム温度 : 40°C

使用カラム : 東ソー株式会社製の下記のカラム (直列につないで使用)

TSKguardcolumn HXL-L (GUARDCOLUMN)

TSKgel G1000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 1,000)

25 TSKgel G2000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 10,000)

校正曲線用標準試料 : Polymer Laboratories社製、Polymer Standards (PL), Polystyrene

なお、実施例 17～34 および 109～114 においては、昭和電工株式会社製のShodex KF-G (GUARDCOLUMN) と 2 本のShodex KF-804L (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 400,000) を直列につないで用い、校正曲線用標準試料として昭和電工株式会社製Shodex STANDARD M-75 (ポリメチルメタアクリレート) を用いた。

5 他の条件は上記と同じである。

#### 実施例 1

<化合物 (3-2-1) : ナトリウムが結合したフェニルシルセスキオキサン誘導体の合成>

- 10 還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 2 リットルのセパラブル 4 つ口フラスコに、氷水 (640.7 g) およびトルエン (200 g) を仕込み、攪拌しながらフラスコ内を 0℃ に冷却した。これに、フェニルトリクロロシラン (211.5 g) と、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したトルエン (130 g) との混合溶液を、フラスコ内の温度が 2℃ を超えないように、1 時間で滴下した後、さらに室温で 30 分間攪拌した。得られた反応液を純水で水洗し、減圧下に加熱することにより低沸点成分を留去して、固体状の化合物 (120.7 g) を得た。この化合物の GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、約 3100 であった。これを化合物 (A) とする。
- 15

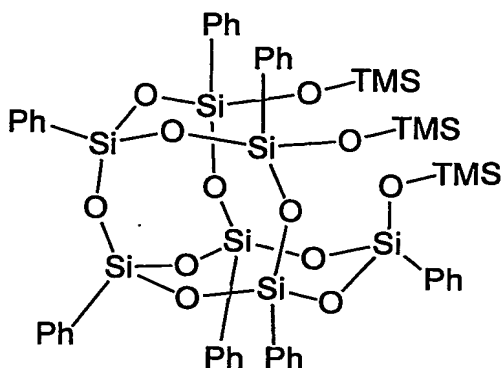
- 還流冷却器および温度計を取り付けた 500 ml - 4 つ口フラスコに、化合物 (A) (12.9 g)、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥した THF (250 ml)、および水酸化ナトリウム (4.0 g) を仕込んだ。この混合液をマグネティックスターラーで攪拌しながら加熱して、67℃ で還流状態とした。加熱還流下で約 4 時間経過後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま更に 1 時間還流を続けて反応を終了させた。析出した粉末状固体を濾過により分離した後、THF で洗浄し、真空乾燥して 10.1 g の化合物 (A-1) を得た。
- 20
- 25

#### 実施例 2

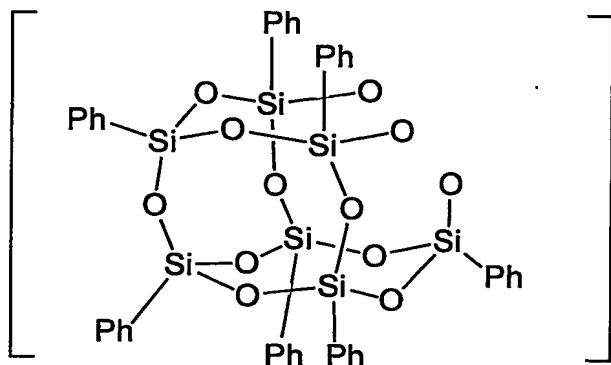
＜化合物（A-1）へのトリメチルシリル基の導入＞

還流冷却器を取り付けた200mlの4つ口フラスコに、化合物（A-1）（2.0g）、トルエン（100g）、トリエチルアミン（1.7g）、およびトリメチルクロロシラン（1.4g）を投入し、マグネチックスターラーにより室温で2時間攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥してトリメチルシリル基が導入された化合物（2.1g）を得た。これを化合物（A-T）とする。

化合物（A-T）について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャート、および $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基を示唆する11.547ppm、フェニル基の結合したT構造を示唆する7.574ppm、-78.137ppm、-78.424ppm（いずれもテトラメチルシランを基準）のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式（3-2-T）の化学構造式の理論分子量と一致した。IR分析スペクトルの測定結果から、 $1430\text{cm}^{-1}$ および $1590\text{cm}^{-1}$ にSi-Phの変角振動、 $1960\text{cm}^{-1} \sim 1760\text{cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 $1200\text{cm}^{-1} \sim 950\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Siの伸縮振動、および $1250\text{cm}^{-1}$ にSi-CH<sub>3</sub>の振動のそれぞれに帰属される吸収が確認された。これらの結果は、化合物（A-T）が式（3-2-T）で示される構造であることを支持している。従って、化合物（A-1）は式（3-2-1）で示される構造を有する化合物である。なお、T構造は1個のケイ素原子に3個の酸素原子が結合している部分構造、即ち-Si(O-)<sub>3</sub>を示す用語である。



(3-2-T)



• 3Na

(3-2-1)

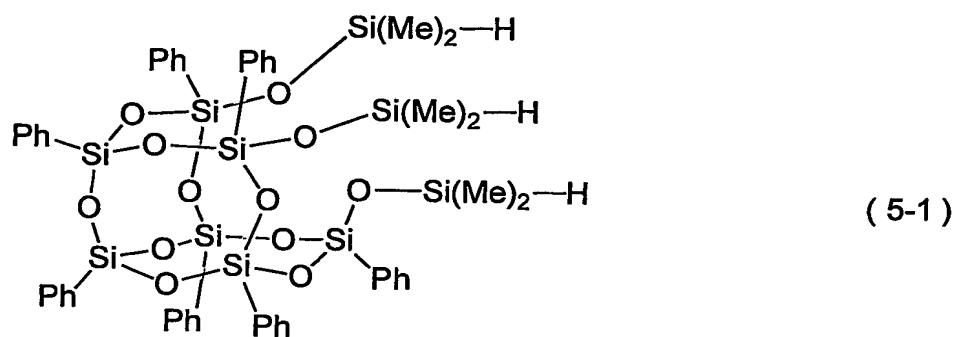
### 5 実施例 3

<化合物 (5-1) : ヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物の合成>

- 滴下漏斗、温度計を取り付けた内容積 50 ミリリットルの 3 つ口フラスコに、  
 攪拌子、実施例 1 の方法を利用して得られた化合物 (3-2-1) (15.0 g)  
 )、THF (85 g) 仕込み乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラー  
 10 で攪拌しながら、ジメチルクロロシラン (12.8 g) を滴下漏斗から約 10 分  
 間で滴下した。このとき、内容物が 40℃ を越えないように滴下速度を調整した。  
 滴下終了後、室温で 3 時間攪拌を継続し反応を完結させた。次いで、純水 30 g  
 を内容物が 40℃ を越えないように注意しながら投入して、未反応のジメチルクロ  
 ロシランを加水分解し、塩化ナトリウムを溶解した。このようにして得られた  
 15 反応混合物を分液漏斗に移し有機層と水層とに分離した。得られた有機層を飽和

食塩水により洗浄した後、中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、13.9 gの白色固体を得た。

得られた白色固体の構造を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{29}\text{Si}$ -NMRおよびIR分析により解析した。GPCチャートから、白色固体が単分散性であり、その分子量がポリスチレン換算で重量平均分子量1000であることが確認された。 $^1\text{H}$ -NMRチャートから、フェニル基とメチル基が15:6の積分比で、ヒドロシリル基とメチル基が1:6の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMRチャートから、フェニル基を有したT構造を示唆するピークが $-77.3$ ,  $-77.6$ ,  $-78.2$  ppmに1:3:3の積分比で3種類、ジメチルシリル基を示唆するピークが $-2.8$  ppmに1本の計4本存在することが確認された。さらにKBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、 $1430\text{ cm}^{-1}$ および $1590\text{ cm}^{-1}$ にSi-Phの変角振動、 $1960\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、および $2139\text{ cm}^{-1}$ にSi-Hの伸縮振動のそれぞれに帰属される吸収が確認された。これらの結果は、化合物(3-2-1)とジメチルクロロシランとの反応により得られた化合物が式(5-1)で表される構造を有することを示唆している。



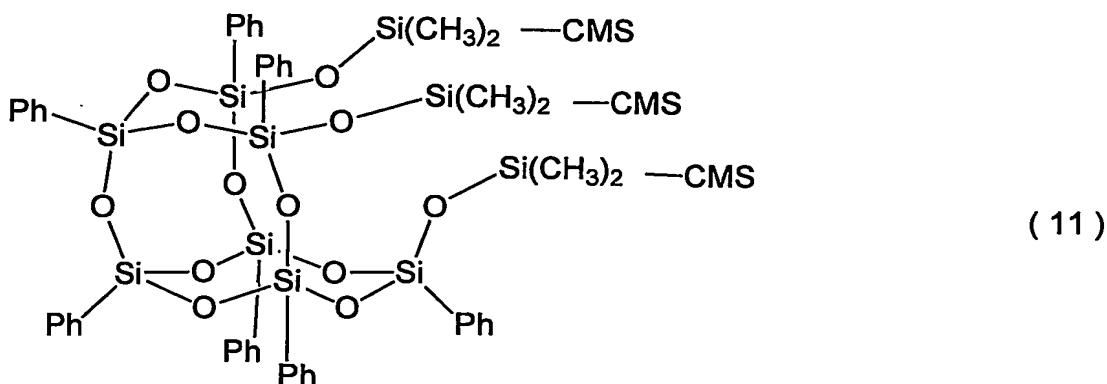
＜クロロメチルフェニルエチル基を有するケイ素化合物の合成＞

攪拌器、環流冷却器、温度計および滴下ロートを備えた100ml-ガラスフラスコに、化合物(5-1) (1.0g、Si-Hとして、 $2.7 \times 10^{-3}$ モル)、クロロメチルスチレン(0.5g、 $3.3 \times 10^{-3}$ モル)、4-tert-  
5 プチルピロカテコール(2.0mg)、およびトルエン(1.6g)を仕込んだ。窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら、オイルバスにて60℃まで昇温した。その後、白金触媒(カルステッド触媒：白金・ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体・キシレン溶液、Pt含有率：3重量%、8.7μL)をシリンジにて導入し、ヒドロシリル化反応を行った。IRを用いて反応追跡を行った結果、4時  
10 間経過後、Si-Hに基づく吸収( $\nu = 2270 \text{ cm}^{-1}$ )の消失を確認し、反応終点とした。500ml-ガラスビーカーにメタノール300gを入れ、攪拌しながら前記反応液を徐々に滴下した後、冷凍庫内(-35℃)で一晩静置した。その後、デカンテーションによる溶剤除去を行った後、さらにメタノール洗浄を2  
15 回行った。沈殿物を回収した後、THFに再溶解させ、加圧濾過を行った後、ロータリーエバポレータにて溶剤除去を行ない、半透明な粘ちょう性液体1.0gを得た(収率：73%)。得られた粘ちょう性液体をカラムクロマトグラフ法にて精製・分離し、目的物を得た。下記に示すIRおよびNMRの結果から、この化合物が式(11)で示されるクロロメチルフェニルエチル基を有するケイ素化合物であることが確認された。

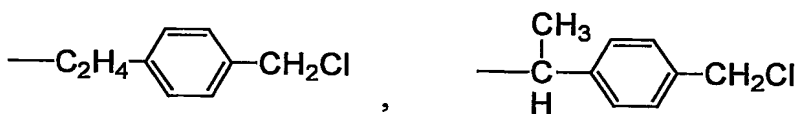
20 IR:  $\nu = 1267, 710 \text{ (C-Cl)}, 1170\text{--}1000 \text{ (Si-O-Si) cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  標準:  $\delta = 7.3 \text{ ppm}$ ):  $\delta = 6.8\sim 7.8$  ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $6.8\sim 7.8$  ( $\text{Si}-[\text{C}_6\text{H}_5]$ ),  $4.4\sim 4.7$  ( $-\text{C}_6\text{H}_4-[\text{CH}_2]-\text{Cl}$ ),  $2.6\sim 2.7$  ( $-\text{Si}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2]-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $2.2\sim 2.4$  ( $-\text{Si}-[\text{CH}]-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $1.3\sim 1.5$  ( $-\text{Si}-\text{CH}-[\text{CH}_3]-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $0.8\sim 1.1$  ( $-\text{Si}-[\text{CH}_2]-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ),  $0.0\sim 0.4$  ( $(-\text{Si}-[\text{CH}_3])_2-$ ) ppm





この式におけるCMSは、下記の式のいずれかで示される基である。



5

#### 実施例 5

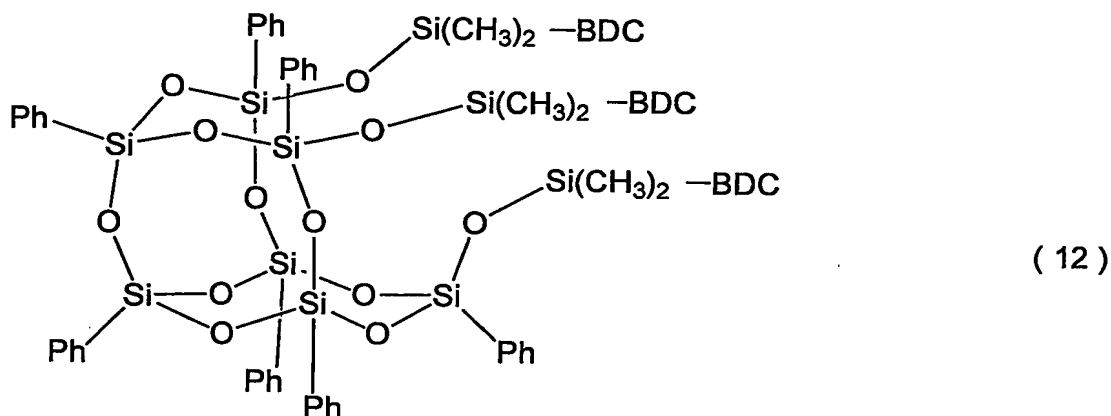
<ジチオカルバモイル基を有するケイ素化合物の合成>

- 10 攪拌機、サンプル採取管および温度計を備えた100ml—ガラスフラスコに、乾燥窒素ガス雰囲気下で、実施例4で得られた化合物(11)(1.42g、クロロメチルフェネチル基として、 $2.70 \times 10^{-3}$ モル)、N,N—ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・3水和物(0.74g、 $3.24 \times 10^{-3}$ モル)、およびTHF(60ml)を仕込み、攪拌しながら反応させた。反応は発熱を伴って進行し、塩化ナトリウムが沈殿した。IRを用いて反応追跡を行った結果、5時間経過後にクロロメチル基に基づく吸収( $\nu = 710$  ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ )
- 15 の消失を確認した。反応終了後、反応液に過剰量の水を投入し、有機層をジエチルエーテルにて抽出した。その後、有機層を分離・回収し、ロータリーエバポレータにて溶剤除去を行った。得られた回収物をTHFに再溶解させ、加圧濾過を行った後、ロータリーエバポレータにて溶剤除去を行い、淡黄色の粘ちょう性液体1.50gを得た(収率: 87%)。この粘ちょう性液体をカラムクロマトグ

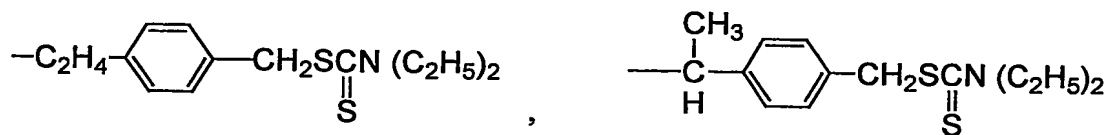
ラフ法にて精製した。反応前後のGPC測定の結果、化合物Eに基づくGPCピークは明らかに高分子量側へシフトした。また、反応前後においてGPCピークは何れも単一ピークを示し、分子量分布になんら変化は見られなかった。下記に示すIRおよびNMRの結果から、この化合物が式(12)で示されるジチオカルバモイル基を有するケイ素化合物であることが確認された。

IR:  $\nu = 920(\text{C-S}), 1210(\text{C-S}), 1300([\text{C-N}]-\text{C=S}), 1485([\text{N-C}]=\text{S})\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 7.0\sim 7.4 (-\text{C}_6\text{H}_4-), 7.0\sim 7.4 (\text{Si}-[\text{C}_6\text{H}_5]), 4.4\sim 4.6 (-\text{C}_6\text{H}_4-[\text{CH}_2]-\text{S-}), 4.0\sim 4.2, 3.6\sim 3.8 (-\text{N}([\text{CH}_2]\text{CH}_3)_2), 2.5\sim 2.7 (-\text{Si}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2]-\text{C}_6\text{H}_4-), 2.2\sim 2.4 (-\text{Si}-[\text{CH}]-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-), 1.3\sim 1.4 (-\text{Si}-\text{CH}-[\text{CH}_3]-\text{C}_6\text{H}_4-), 1.2\sim 1.3 (-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2[\text{CH}_3])_2), 0.8\sim 1.1 (-\text{Si}-[\text{CH}_2]-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-), 0.0\sim 0.3 ((-\text{Si}-[\text{CH}_3])_2-\text{ppm}).$



この式におけるBDCは、下記の式のいずれかで示される基である。



#### 実施例 6

##### <重合用溶液 (A) の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、攪拌機が装着された200ml—  
シュレンク管に、乾燥窒素ガス雰囲気下、実施例5で得られた化合物(12) (  
0.17g)、メタクリル酸メチル(6.4ml)、蒸留トルエン(13.9m  
l)、デカン(1.1ml)を入れ、室温中で充分攪拌して、重合用溶液(A)  
5 を調製した。

#### <重合>

乾燥窒素ガス雰囲気下、ガラス製シリンジを用い、重合用溶液(A)(3ml  
)を採取し、4ml—ガラスアンプルに導入した後、拡散ポンプが装着された高  
真空装置にて凍結真空脱気(圧力： $1 \times 10^{-2}$  Pa)を行って、真空のままハ  
10 ンドバーナーにて封管した。封管されたアンプルを回転式光重合装置(理工科学  
産業社製、400W 超高圧水銀灯：UVL-400HA)にセットし、光重合  
を行って、淡黄色の粘ちような重合体溶液を得た。このときの重合条件は、光源  
距離：150mm、紫外線照度(波長：365nm)：4.7mW/cm<sup>2</sup>、回  
転速度：10rpm、重合時間：10分であった。この重合体溶液について、ヘ  
15 キサン(100ml)を用いて再沈殿精製を行った後、沈殿物を吸引濾過にて回  
収した。沈殿物を減圧乾燥器にて80℃で3時間乾燥して、0.063gの重合  
体(a)を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表14に示す通りで  
あった。なお、測定条件は下記の通りである。

装置：日本分光株式会社製、JASCO GULLIVER 1500 (インテリジェント示差屈折率  
20 計 RI-1530)

溶剤：THF

流速：1ml/min

カラム温度：40℃

使用カラム：昭和電工株式会社製、Shodex KF-G (GUARDCOLUMN)+Shodex KF-804L  
25 (排除限界分子量(ポリスチレン)：400000)×2本

校正曲線用標準試料：ポリ(メチル メタクリレート) ; Shodex STANDARD M-75

<熱分析>

重合体 (a) のガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表 1 4 に示した。  
測定条件は以下の通りある。

ガラス転移温度：パーキンエルマー社製示差走査型熱量計 D S C 7 を用いた。昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定温度範囲  $10\sim 180^{\circ}\text{C}$

- 5 熱分解温度：パーキンエルマー社製熱重量測定装置 T G A 7 を用いた。昇温速度  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定温度範囲  $50\sim 800^{\circ}\text{C}$

#### 実施例 7

##### <重合>

- 10 重合時間を 20 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.102 g の重合体 (b) を得た。この重合体の G P C 測定を行った結果は、表 1 4 に示す通りであった。

##### <グラフト鎖の分子量測定>

- 15 フッ化水素酸 (0.17 ml) とアセトニトリル (0.83 ml) の混合溶液を調製した。この混合溶液に重合体 (b) (15 mg) を溶解させ、室温下で 48 時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて  $80^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥して、重合体を回収した。この重合体の G P C 測定を行った結果は下記に示す通りであった。

数平均分子量 ( $M_n$ ) : 4000

重量平均分子量 ( $M_w$ ) : 7000

- 20 分散度 ( $M_w/M_n$ ) : 2.9

##### <熱分析>

重合体 (a) の場合と同様にして、重合体 (b) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 1 4 に示す通りであった。

25

#### 実施例 8

##### <重合>

重合時間を30分に替えた以外は、実施例6と同様にして光重合を行い、0.129gの重合体(c)を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表14に示す通りであった。

<熱分析>

- 5 重合体(a)の場合と同様にして、重合体(c)の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表14に示す通りであった。

実施例9

10 <重合>

重合時間を60分に替えた以外は、実施例6と同様にして光重合を行い、0.181gの重合体(d)を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表14に示す通りであった。

<グラフト鎖の分子量測定>

- 15 重合体(b)の場合と同様にして、重合体(d)のグラフト鎖の分子量を測定した結果は、下記に示す通りであった。

数平均分子量(Mn) : 6000

重量平均分子量(Mw) : 12000

分散度(Mw/Mn) : 2.1

20 <熱分析>

重合体(a)の場合と同様にして、重合体(d)の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表14に示す通りであった。

25 実施例10

<重合>

重合時間を120分に替えた以外は、実施例6と同様にして光重合を行い、0

． 0. 255 g の重合体（e）を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表14に示す通りであった。

<熱分析>

重合体（a）の場合と同様にして、重合体（e）の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表14に示す通りであった。

実施例11

<重合>

10 重合時間を193分に替えた以外は、実施例6と同様にして光重合を行い、0. 307 g の重合体（f）を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表14に示す通りであった。

<グラフト鎖の分子量測定>

15 重合体（b）の場合と同様にして、重合体（f）のグラフト鎖の分子量を測定した結果は、下記に示す通りであった。

数平均分子量（M<sub>n</sub>）：9000

重量平均分子量（M<sub>w</sub>）：21000

分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）：2. 8

<熱分析>

20 重合体（a）の場合と同様にして、重合体（f）の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表14に示す通りであった。

実施例12

25 <重合>

重合時間を240分に替えた以外は、実施例6と同様にして光重合を行い、0. 491 g の重合体（g）を得た。この重合体のGPC測定を行った結果は、表

1 4に示す通りであった。

# <熱分析>

重合体（a）の場合と同様にして、重合体（g）の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 1 4 に示す通りであった。

<表 1 4>

実施例 No.	重合体 No.	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
6	(a)	8,500	12,000	1.4	94	286
7	(b)	12,000	17,000	1.4	91	289
8	(c)	15,000	22,000	1.5	93	289
9	(d)	20,000	31,000	1.6	100	289
10	(e)	22,000	39,000	1.8	111	290
11	(f)	26,000	46,000	1.8	109	297
12	(g)	25,000	47,000	1.9	108	299

表 1 4において、T<sub>g</sub>はガラス転移温度であり、T<sub>d</sub>は熱分解温度である。

## 10 実施例 1 3

### <ヒドロキシエトキシプロピル基を有するケイ素化合物の合成>

還流冷却器、滴下漏斗、温度計および攪拌子を備えた 2 0 0 m l - 四つ口フラスコに、実施例 3 の方法を利用して得られた化合物（5 - 1）（5 0 . 0 g）、エチレングリコールモノアリルエーテル（2 7 . 7 g）およびトルエン（7 7 . 7 g）を導入し、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーにて攪拌しながら、マイクロシリンジを用い、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 / キシレン溶液（白金含有量：3 . 0 重量%、1 4 μ l）を室温にて添加した。反応は発熱を伴いながら進行し、3 時間攪拌に付した。その後、反応液の一部を採取し赤外吸収スペクトル解析を行った結果、S i - H に帰属されるピーク（2 , 1 3 0 c m<sup>- 1</sup>）の消失を確認したため、この時間を反応終点とした。得られ

た反応混合物をロータリーエバポレータにて減圧濃縮した。得られた残渣にメタノール (176 g) を加え、次いで粉末活性炭 (0.58 g) を加え、室温にて 2 時間攪拌させた。このメタノール溶液を濾過し、得られた溶液を減圧濃縮し、白色固体 (63.0 g、収率：99.1%) を得た。

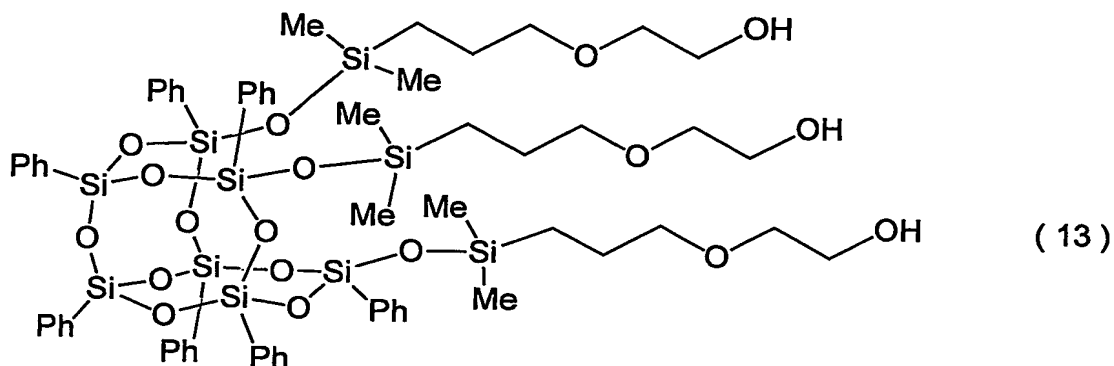
- 5 上記の白色固体のGPC純度は、97.1%であり、下記に示すIR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、この化合物が式(13)で示される構造を有することが分かった。

IR (KBr法) :  $\nu = 3,450$  (-OH),  $1430$  (Si-Ph),  $1135\sim 1090$  (Si-Ph),  $1090\sim 1000$  (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$ .

- 10  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $7.55\sim 7.08$  (m, 35H, Ph-Si),  $3.65$  (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ),  $3.45$  (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ),  $3.40$  (t, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $2.76$  (t, 3H, -OH),  $1.67$  (tt, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ),  $0.67$  (t, 6H, Si- $[\text{CH}_2]-$ ),  $0.27$  (s, 18H,  $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

- 15  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $133.8\sim 127.4$  (Ph-Si),  $73.7$  ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ),  $71.6$  ( $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $61.5$  ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ),  $23.0$  ( $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ),  $13.7$  (Si- $[\text{CH}_2]-$ ),  $-0.27$  ( $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $12.05$  ( $-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ),  $-77.42$ ,  $-77.69$ ,  $-78.06$  (Ph-Si $_{1.5}$ ).





## 実施例 1 4

< 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシエトキシプロピル基を有するケイ素化合物の合成 >

アルゴン雰囲気下、100ml-なす型フラスコに、実施例13で得られた化合物(13)(3.0g)、モレキュラーシーブス(4A)により乾燥したトリエチルアミン(0.96g)および乾燥メチレンクロライド(35ml)を仕込んだ。マグネチックスターラーを用い、室温で攪拌しながら化合物(13)を溶解させた後、溶液をドライアイス-メタノール浴を用いて冷却し、液温を-78℃に保持した。次いで、この溶液に2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイド(2.17g、化合物(13)に対して4.5当量)を速やかに加え、-78℃にて1時間攪拌した後、室温下で更に2時間攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン-臭酸塩を濾過により除去した。得られた反応液にメチレンクロライド(100ml)を加え、水(300ml)による1回の洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液(1%、300ml)による2回の洗浄、および水(300ml)による2回の洗浄を順次行ってから、無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥した。その後、ロータリーエバポレータを用い、室温下でこの溶液を濃縮して液量を約5mlとした。この濃縮液(5ml)にメタノール(50ml)を加えて、粘ちょう性液体成分を相分離させた。その後、-35℃の冷凍庫に静置して、粘ちょう性液体成分の相分離を十分に行わせた後、デカンテーションによってこの成分を取得した。得られた粘ちょう性液体成分にメチレンクロライド(5ml)を加えて再溶解させ、これにメタノール(50ml)を加えることにより、未反応の2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイドを抽出除去した。得られた粘ちょう性液体成分に、多量のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド可溶部分を回収した。得られたメチレンクロライド可溶部分を40℃で6時間減圧濃縮して、透明な粘ちょう性液体を得た(1.087g、収率:27.8%)。

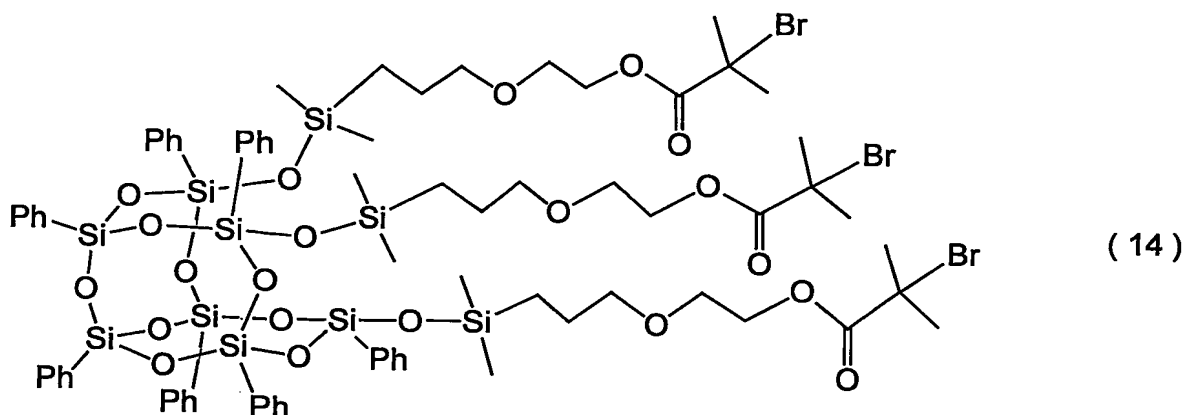
この透明な粘ちょう性液体のGPC純度は、99.1%であり、下記に示す<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRおよび<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、この化合物が

式(14)で示される構造を有することがわかった。

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 7.55~7.09 (m, 35H, Ph-Si),  
 4.25 (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ ), 3.57 (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 3.35 (t, 6H,  
 $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 1.91 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{Br})[(\text{CH}_3)_2]$ ), 1.61 (tt, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}$   
 5  $-\text{CH}_2-$ ), 0.62 (t, 6H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 0.27 (s, 18H,  $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 171.5 (C=O), 133.8~127.4  
 (Ph-Si), 73.7 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 67.7 ( $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 64.9 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ ),  
 55.4 ( $-\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$ ), 30.5 ( $-\text{C}(\text{Br})[(\text{CH}_3)_2]$ ), 23.0 ( $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ),  
 13.6 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), -0.30 ( $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

10  $^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 11.98 ( $-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ),  
 -77.50, -77.84, -78.15 (Ph-SiO<sub>1.5</sub>).



## 15 実施例 15

<ヒドロキシブチル基を有するケイ素化合物の合成>

還流冷却器、滴下漏斗、温度計および攪拌子を備えた200ml-四つ口フラスコに、実施例3の方法を利用して得られた化合物(5-1)(16.6g)、  
 3-ブテン-1-オール(4.9g)およびトルエン(21.5g)を仕込み、乾  
 20 燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーにて攪拌しながら、白金-ジビ  
 ニルテトラメチルジシロキサン錯体/キシレン溶液(白金含有量: 3.0wt.

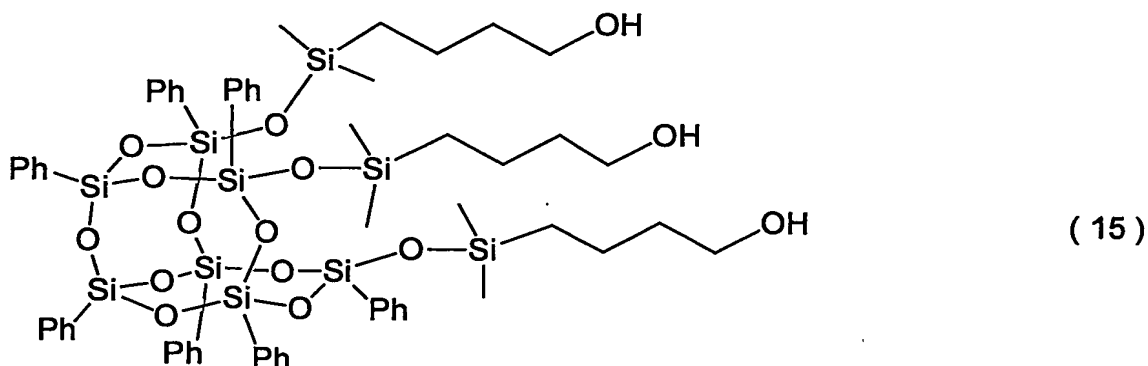
一%、 $15\mu\text{l}$ )を、マイクロシリンジを用いて室温にて添加した。反応は発熱を伴いながら進行した。3時間攪拌を続けた後反応液の一部を採取し、赤外吸収スペクトル解析を行ったところ、Si-Hに帰属されるピーク( $2,130\text{cm}^{-1}$ )の消失が確認されなかった。さらに白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体/キシレン溶液を追加( $45\mu\text{l}$ )し、3時間攪拌した。そして、赤外吸収スペクトル解析を行った結果、Si-Hに帰属されるピーク( $2,130\text{cm}^{-1}$ )の消失が確認されたため、この時間を反応終点とした。得られた反応混合物をロータリーエバポレータにて減圧濃縮し、茶褐色の固体( $19.5\text{g}$ 、収率:  $98.5\%$ )を得た。

10 得られた化合物のGPC純度は、 $94.6\%$ であり、下記に示す $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ および $^{29}\text{Si-NMR}$ の結果から、この化合物が式(15)で示される構造を有することが分かった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $400\text{MHz}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , TMS 標準:  $\delta=0.0\text{ ppm}$ ):  $7.62\sim 7.08$  (m,  $35\text{H}$ , Ph-Si),  $4.38$  (t,  $3\text{H}$ , -OH),  $3.40$  (td,  $6\text{H}$ ,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ),  $1.53$  (tt,  $6\text{H}$ ,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{O}$ ),  $1.37$  (tt,  $6\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $0.72$  (tt,  $6\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $0.27$  (s,  $18\text{H}$ ,  $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $100\text{MHz}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , TMS 標準:  $\delta=0.0\text{ ppm}$ ):  $133.2\sim 127.7$  (Ph-Si),  $60.3$  ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ),  $36.1$  ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ),  $19.0$  ( $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $17.3$  ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ),  $-0.19$  ( $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

20  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $79\text{MHz}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , TMS 標準:  $\delta=0.0\text{ ppm}$ ):  $12.57$  ( $-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ),  $-77.02$ ,  $-77.64$ ,  $-78.91$  (Ph-SiO<sub>1.5</sub>).



### 実施例 16

- 5 < 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシブチル基を有するケイ素化合物の合成 >

- アルゴン雰囲気下、100ml-なす型フラスコに、実施例15で得られた化合物(15)(1.5g)、モレキュラーシーブス(4A)により乾燥したトリエチルアミン(0.52g)および乾燥メチレンクロライド(13.5g)を仕込んだ。マグネチックスターラーを用い、室温で攪拌しながら化合物Eを溶解させた後、溶液をドライアイス-メタノール浴を用いて冷却し、液温を-78℃に保持した。次いで、この溶液に2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイド(1.17g、化合物(15)に対して4.2当量)を速やかに加え、-78℃にて1時間攪拌した後、室温下で更に2時間攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン-臭酸塩を濾過により除去した。得られた反応液にメチレンクロライド(50ml)を加え、水(150ml)による1回の洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液(1%、150ml)による2回の洗浄、および水(150ml)による2回の洗浄を順次行ってから、無水硫酸マグネシウム(2.5g)にて乾燥した。その後、ロータリーエバポレータを用い、室温下でこの溶液を濃縮して液量を約2.5mlとした。この濃縮液(2.5ml)にメタノール(25ml)を加えて、粘ちょう性液体成分を相分離させた。その後、-35℃の冷凍庫に静置し、

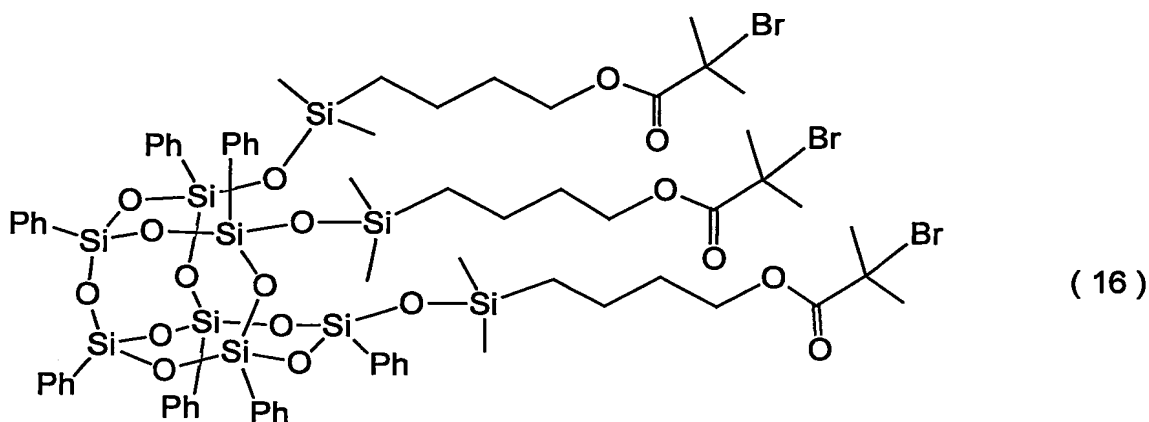
粘ちょう性液体成分の相分離を十分に行わせた後、デカンテーションによってこの成分を取得した。得られた粘ちょう性液体成分にメチレンクロライド（2.5 ml）を加えて再溶解させ、これにメタノール（25 ml）を加えることにより、未反応の2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイドを抽出除去した。得られた粘ちょう性液体成分に、多量のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド可溶部分を回収した。得られたメチレンクロライド可溶部分を減圧濃縮（40℃、6時間）して、透明な粘ちょう性液体を得た（0.37 g、収率：18.4%）。

この化合物のGPC純度は、99.4%であり、下記に示す<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRおよび<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、この化合物が式（16）で示される構造を有することがわかった。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 7.58~7.10 (m, 35H, Ph-Si), 4.06 (t, 6H, -[CH<sub>2</sub>]-O-(C=O)-), 1.88 (s, 18H, -C(Br)[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 1.63 (tt, 6H, -[CH<sub>2</sub>]-CH<sub>2</sub>-O-), 1.40 (tt, 6H, Si-CH<sub>2</sub>-[CH<sub>2</sub>]-), 0.65 (t, 6H, Si-[CH<sub>2</sub>]-), 0.26 (s, 18H, -OSi[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-).

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 171.9 (C=O), 134.1~127.8 (Ph-Si), 65.8 (-[CH<sub>2</sub>]-O-), 56.1 (-[C](Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.9 (-[CH<sub>2</sub>]-CH<sub>2</sub>-O-), 30.9 (-C(Br)[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 19.5 (Si-CH<sub>2</sub>-[CH<sub>2</sub>]-), 17.6 (Si-[CH<sub>2</sub>]-), 0.40 (-OSi[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-).

<sup>29</sup>Si NMR (79MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS 標準: δ=0.0 ppm): 12.53 (-O[Si](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), -76.59, -76.91, -77.24 (Ph-SiO<sub>1.5</sub>).



### 実施例 17

#### 5 <重合用溶液の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに化合物 (16) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力: 1.0 Pa) を 3 10 回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物 (16)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 900 : 3 : 6 とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が 50 wt% となる量とした。

#### 15 <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体 (1a) の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は 70℃ であり、重合時間は 1.0 時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体 (1a) の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の 20

- 関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のTHF溶液（1 w t. %）を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥（80℃、6時間）
- 5 した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体（1 a）の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表15に示す通りであった。

#### 実施例18～21

- 10 重合時間を表15に示すように変更した以外は、実施例17と同様にして重合を行い、重合体（1 b）～重合体（1 e）のそれぞれの褐色で粘ちょうな溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例8の場合と同様にして精製し、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表15に示した。

15

<表15>

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
17	1a	1.0	18.8	18,700	15,800	1.17
18	1b	2.0	44.9	42,200	45,200	1.15
19	1c	3.0	50.0	46,700	52,400	1.17
20	1d	4.0	60.2	56,000	64,000	1.18
21	1e	5.0	72.4	66,900	68,300	1.18

#### 実施例22

##### <重合用溶液の調製>

- 20 紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに実施例14で得られた化合物（14）／メタクリル酸メチル／L-（-）-スパルテイン／アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やか

に冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気（圧力：1.0 Pa）を3回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物（14）、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-（-）-スパルテインの割合を、この順のモル比で1：900：3：6とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が50 wt %となる量とした。

#### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体（2a）の褐色で粘りような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は0.5時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体（2a）の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のTHF溶液（1 wt %）を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥（80℃、6時間）した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体（2a）の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表16-1に示す通りであった。

#### 20 <グラフト鎖の理論分子量解析>

なおグラフト鎖の理論分子量は、重合の開始末端であるエステル結合がフッ化水素酸処理による加水分解によって切断され、重合の停止末端がすべてBrとなっていると仮定し、下記式により計算した結果は、表16-2に示す通りであった。

#### 25 <計算式>

グラフト鎖の理論 $M_n = (\text{単量体消費率 (モル\%) } / 100) \times MW_M \times (\alpha\text{-ブromoエステル基に対するビニル系単量体のモル比}) + MW_I$



<計算に用いたパラメータ>

$MW_M = 100$  (メタクリル酸メチル)

$\alpha$ -ブromoエステル基に対するビニル系単量体のモル比 = 300

$MW_I = 167.01$  ( $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ )

5 <グラフト鎖の分子量測定>

フッ化水素酸 (0.17 ml) とアセトニトリル (0.83 ml) の混合溶液を調製した。攪拌子を導入したポリプロピレン製マイクロチューブ (1.5 ml) 内において、この混合溶液に重合体 (2a) (10 mg) を溶解させ、マグネティックスターラーを備えたインキュベータ内において 40℃、24 時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて 80℃、3 時間乾燥して、重合体を回収した。この重合体の GPC 測定を行った結果は、表 16-2 に示す通りであった。

実施例 23 ~ 27

重合時間を表 16-1 に示すように変更した以外は、実施例 22 と同様にして重合を行い、重合体 (2b) ~ 重合体 (2f) のそれぞれの褐色で粘ちょうな溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例 22 の場合と同様にして精製を行い、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表 16-1 に示した。グラフト鎖の理論数平均分子量計算、重合体のフッ化水素酸処理、GPC 測定によるグラフト鎖の数平均分子量および分子量分布解析についても実施例 22 の場合と同様にして行い、その結果を表 16-2 に示した。

&lt;表 1 6 - 1 &gt;

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
22	2a	0.5	25.2	24,500	21,500	1.14
23	2b	1.0	38.4	36,400	36,300	1.14
24	2c	1.5	43.8	41,300	39,900	1.14
25	2d	3.0	53.4	49,900	50,600	1.14
26	2e	4.0	60.9	56,700	54,400	1.15
27	2f	5.0	75.5	69,800	70,000	1.16

&lt;表 1 6 - 2 &gt; (グラフト鎖に関するデータ)

実施例	重合物	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
22	2a	7,700	8,600	1.13
23	2b	11,700	12,600	1.15
24	2c	13,300	14,200	1.14
25	2d	16,200	17,000	1.20
26	2e	18,400	19,900	1.19
27	2f	22,800	24,900	1.14

## 5 実施例 2 8

## &lt;重合用溶液の調製&gt;

- 紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに化合物 (1 4) / メタクリル酸メチル / L - ( - ) - スパルティン / アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、
- 10 油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力 : 1 . 0 P a ) を 3 回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物 (1 4) 、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L - ( - ) - スパルティンの割合を、この順のモル比で 1 : 4 5 0 : 3 : 6 とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が

50 wt %となる量とした。

#### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体(3a)の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は0.25時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体(3a)の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のTHF溶液(1 wt. %)を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥(80℃、6時間)した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体(3a)の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表17-1に示す通りであった。

#### 15 <グラフト鎖の理論分子量解析>

なおグラフト鎖の理論分子量は、重合の開始末端であるエステル結合がフッ化水素酸処理による加水分解によって切断され、重合の停止末端がすべてBrとなっていると仮定し、下記式により計算した結果は、表17-2に示す通りであった。

#### 20 <計算式>

グラフト鎖の理論 $M_n = (\text{単量体消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\alpha\text{-ブromoエステル基に対するビニル系単量体のモル比}) + MW_I$

<計算に用いたパラメータ>

$MW_M = 100$  (メタクリル酸メチル)

25  $\alpha\text{-ブromoエステル基に対するビニル系単量体のモル比} = 150$

$MW_I = 167.01$  ( $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ )

<グラフト鎖の分子量測定>

フッ化水素酸（0.17ml）とアセトニトリル（0.83ml）の混合溶液を調製した。攪拌子を導入したポリプロピレン製マイクロチューブ（1.5ml）内において、この混合溶液に重合体（3a）（10mg）を溶解させ、マグネティックスターラーを具備したインキュベータ内において40℃、24時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて80℃、3時間乾燥して、重合体を回収した。回収した重合体のGPC測定を行った結果は、表17-2に示す通りであった。

#### 実施例29～34

重合時間を表17-1に示すように変更した以外は、実施例28と同様にして重合を行い、重合体（3b）～重合体（3g）のそれぞれの褐色で粘ちょうな溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例28の場合と同様にして精製を行い、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表17-1に示した。グラフト鎖の理論数平均分子量計算、重合体のフッ化水素酸処理、GPC測定によるグラフト鎖の数平均分子量および分子量分布解析についても実施例28の場合と同様にして行い、その結果を表17-2に示した。

<表17-1>

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
28	3a	0.3	24.1	12,700	12,000	1.15
29	3b	0.5	36.3	18,200	16,900	1.15
30	3c	1.0	46.0	22,600	22,700	1.15
31	3d	1.5	59.8	28,800	29,000	1.15
32	3e	2.0	71.5	34,000	33,800	1.17
33	3f	2.5	73.0	34,700	35,700	1.16
34	3g	3.0	81.5	38,500	40,700	1.17

&lt;表 1 7 - 2&gt; (グラフト鎖に関するデータ)

実施例	重合物	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
28	3a	3,800	5,200	1.17
29	3b	5,600	6,900	1.16
30	3c	7,100	8,900	1.15
31	3d	9,100	10,100	1.15
32	3e	10,900	11,700	1.15
33	3f	11,100	11,900	1.17
34	3g	12,400	13,100	1.17

## 実施例 3 5

<フェニルトリメトキシシランを原料とするナトリウムが結合したフェニルシル  
5 セスキオキサン化合物 (A-1) の合成>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 1 リットルの 4 つ口フラス  
コに、フェニルトリメトキシシラン (99 g)、水酸化ナトリウム (10 g)、  
2-プロパノール (500 ml) を仕込み攪拌子を投入した。室温にてマグネチ  
ックスターラーで攪拌しながら滴下漏斗より脱イオン水 11 g を約 2 分間で滴下  
10 し、その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにて加熱した。還  
流が開始してから 1.5 時間攪拌を継続し反応を完結させた。その後、フラスコ  
をオイルバスより引き上げ、室温で 1 晩静置して生成した固体を完全に析出させ  
た。析出した固体は孔径 0.1 マイクロメートルのメンブランフィルターを具備  
した加圧濾過器により濾過した。次いで得られた固体を 2-プロパノールで 1 回  
15 洗浄し、減圧乾燥機にて 70℃、4 時間乾燥を行い、白色固体の化合物 (A-1  
) (66 g) を得た。

## 実施例 3 6

<フェニルトリメトキシシランを原料として得られた化合物 (A-1) へのトリ  
20 メチルシリル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの4つ口  
フラスコに、攪拌子、実施例35で得られた化合物(A-1)(1.2g)、テ  
トラヒドロフラン(12g)、トリエチルアミン(1.8g)を仕込み、乾燥窒  
素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で滴下漏斗より  
5 クロロトリメチルシラン(2.3g)を約1分間で滴下した。滴下終了後室温で  
3時間攪拌を継続し反応を完結させた。ついで純水10g投入し生成した塩化ナ  
トリウム、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得  
られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を  
脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を  
10 無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して  
白色固体の化合物(A-T)(1.2g)を得た。

化合物(A-T)について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質  
量分析、X線結晶構造解析、およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NM}$   
Rチャート、および $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル  
15 基が7:3の積分比で存在する事が確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチ  
ルシリル基を示唆する11.547ppm、フェニル基を有しT構造を示唆する  
-77.574ppm、-78.137ppm、-78.424ppm(いずれ  
もテトラメチルシランを基準)のピークが1:3:3の比で3種類存在すること  
が確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、この化合物の絶対分子量は  
20 前記の式(3-2-T)に示す構造体の理論分子量と一致した。X線結晶構造解  
析による結晶構造解析の結果から、この化合物が前記の式(3-2-T)に示す  
構造体であることが示唆された。IR分析スペクトルの測定結果から、1430  
 $\text{cm}^{-1}$ および1590 $\text{cm}^{-1}$ にSi-Phの変角振動、1960~1760 $\text{cm}^{-1}$   
に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 $\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Siの伸縮振  
25 動、1250 $\text{cm}^{-1}$ にSi-CH<sub>3</sub>の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された  
。これらの結果は、トリメチルシリル基を結合させた化合物(A-T)が前記の  
式(3-2-T)で表される構造を有することを支持している。このことから、

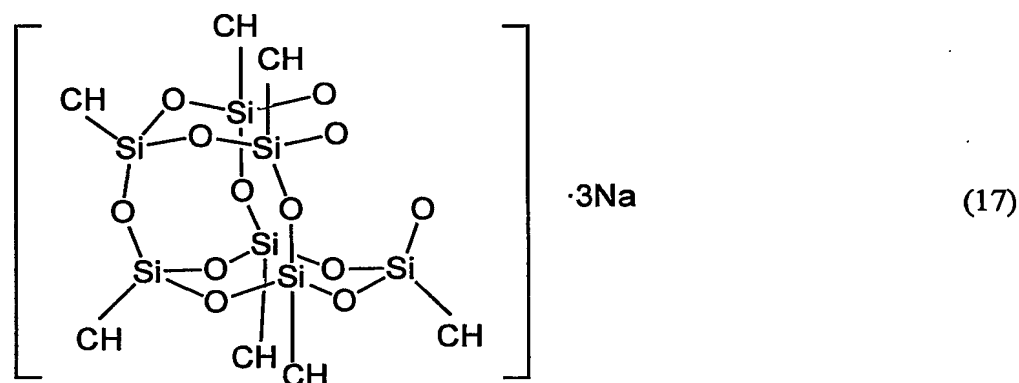
化合物（A-1）が前記の式（3-2-1）で表される構造を有していることが分かった。

### 実施例 3 7

#### 5 <ナトリウムが結合したシクロヘキシルシルセスキオキサン化合物の合成>

フェニルトリメトキシシランの代わりにシクロヘキシルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 3 5 と同様の操作を行うことにより、式（1 7）で示されるナトリウムが結合したシクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

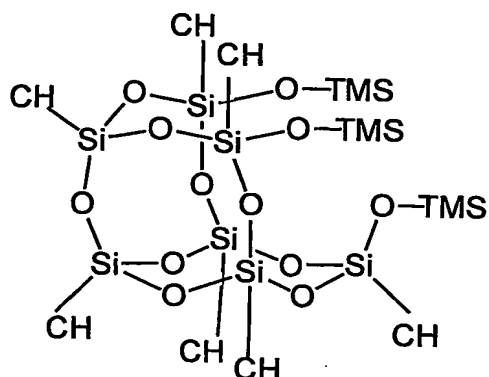
10



### 実施例 3 8

#### <化合物（1 7）へのトリメチルシリル基の導入>

化合物（A-1）の代わりに化合物（1 7）を用いる以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式（1 8-T）で示されるトリメチルシリル基を有するシクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 3 6 と同様の操作により化合物（1 8-T）の構造解析を行うことで、前記化合物（1 7）の生成を確認することができる。



(18-T)

### 実施例 39

＜ナトリウムが結合したシクロペンチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

- 5 還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン (19.0 g)、THF (100 ml)、水酸化ナトリウム (1.7 g) および脱イオン水 (2.3 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから 10 時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で 1 晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体を濾過、真空乾燥して粉末状固体の化合物 (4.2 g) を得た。

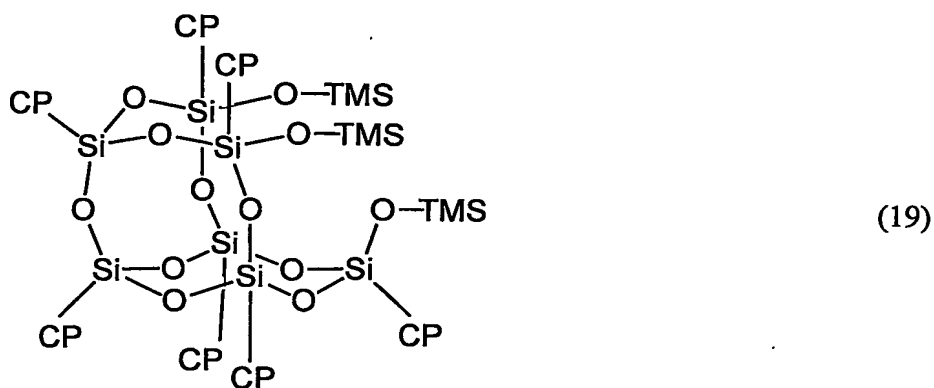
### 実施例 40

＜トリメチルシリル基の導入＞

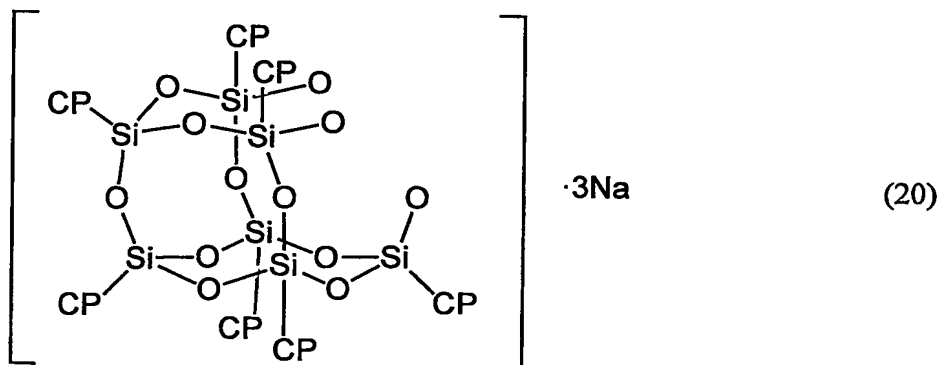
- 15 環流冷却器を取り付けた内容積 100 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 39 で得られた化合物 (1.0 g)、THF (30 ml)、トリエチルアミン (0.5 g) およびトリメチルクロロシラン (0.7 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、実施例 36 の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物 (0.9 g) を得た。
- 20 得られた化合物を、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>29</sup>Si-NMR および X 線結晶構造解析により分析した。<sup>1</sup>H-NMR から、シクロペンチル基とトリメチルシリル基が 7 : 3



- の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMRから、トリメチルシリル基を示唆する $8.43\text{ ppm}$ 、シクロペンチル基を有しT構造を示唆する $-66.37\text{ ppm}$ 、 $-67.97\text{ ppm}$ 、 $-67.99\text{ ppm}$ の3種類のピークが確認された。 $-67.97\text{ ppm}$ 、 $-67.99\text{ ppm}$ のピーク強度の和と、 $-66.37\text{ ppm}$ のピーク強度の比は6 : 1であった。これらの結果とX線結晶構造解析による結晶構造とから、分析の対象である粉末状固体の化合物は式(19)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例7で得られた化合物は、式(20)で表される構造を有すると示唆された。



10

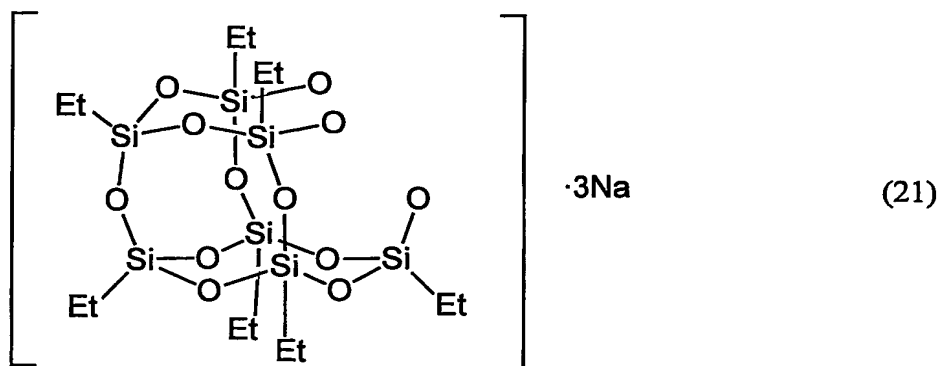


#### 実施例 4 1

<ナトリウムが結合したエチルシルセスキオキサン化合物の合成>

フェニルトリメトキシシランの代わりにエチルトリメトキシシランを用いる以

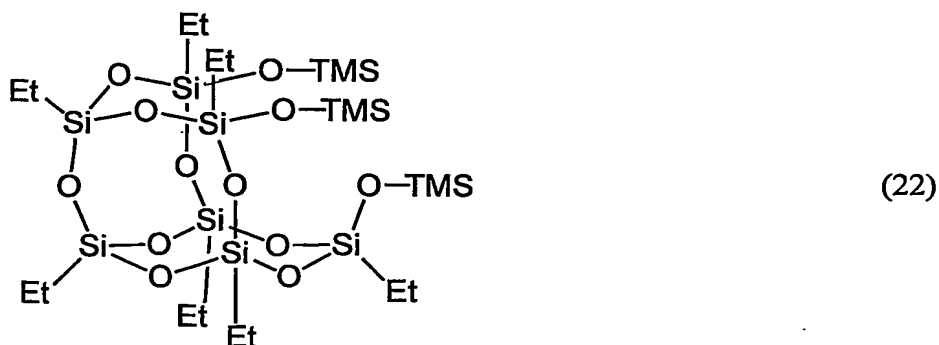
外は、実施例 3 5 と同様の操作を行うことにより、式 (2 1) で示されるナトリウムが結合したエチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。



#### 5 実施例 4 2

<化合物 (2 1) へのトリメチルシリル基の導入>

化合物 (A-1) の代わりに化合物 (2 1) を用いる以外は、実施例 3 6 と同様の操作を行うことにより、式 (2 2) で示されるトリメチルシリル基を有するエチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 4 と同様の操作により化合物 (2 2) の構造解析を行うことで、前記化合物 (2 1) の生成を確認することができる。



## 実施例 4 3

＜ナトリウムが結合したイソブチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

還流冷却器、温度計および滴下漏斗を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、イソブチルトリメトキシシラン (18.7 g)、THF (100 ml)  
5 )、水酸化ナトリウム (1.8 g) および脱イオン水 (2.4 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから 10 時間攪拌を続けて、反応を終了させた。定圧下で固体が析出するまで反応液を濃縮した後、得られた濃縮液を室温で 1 晩静置して、固体を完全に析出させた。これを濾過し、真空乾燥して粉末状固体の化合物 (5.1 g) を得た。

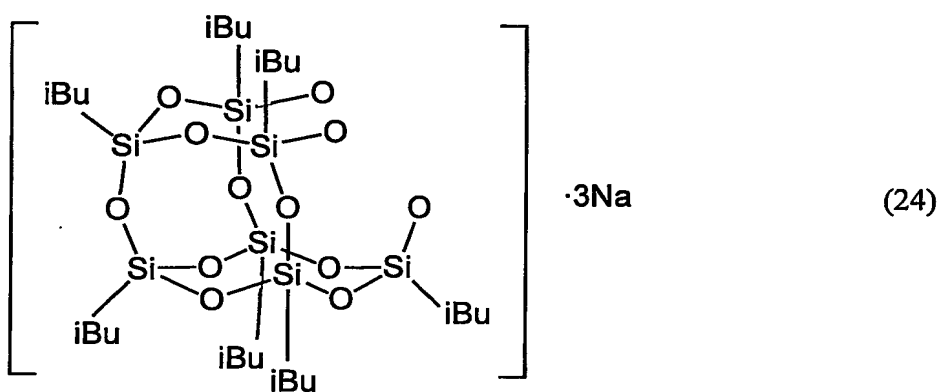
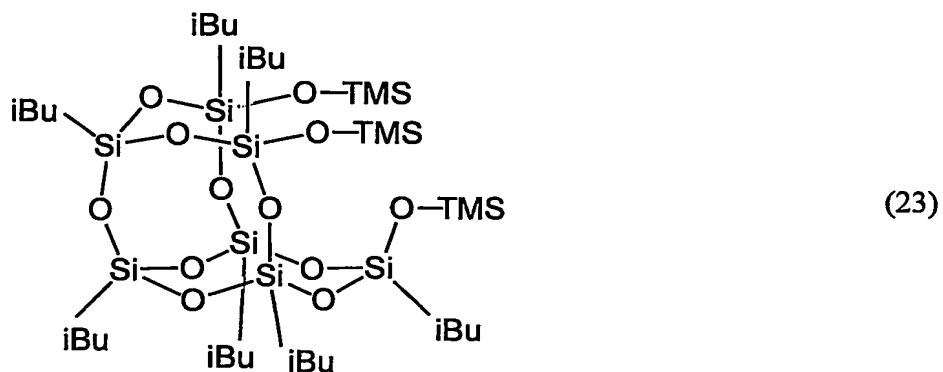
10

## 実施例 4 4

＜トリメチルシリル基の導入＞

環流冷却器を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 4 3 で得られた粉末状固体の化合物 (1.0 g)、THF (20 ml)、トリエチルア  
15 ミン (0.5 g) およびトリメチルクロロシラン (0.8 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、実施例 4 の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物 (0.9 g) を得た。

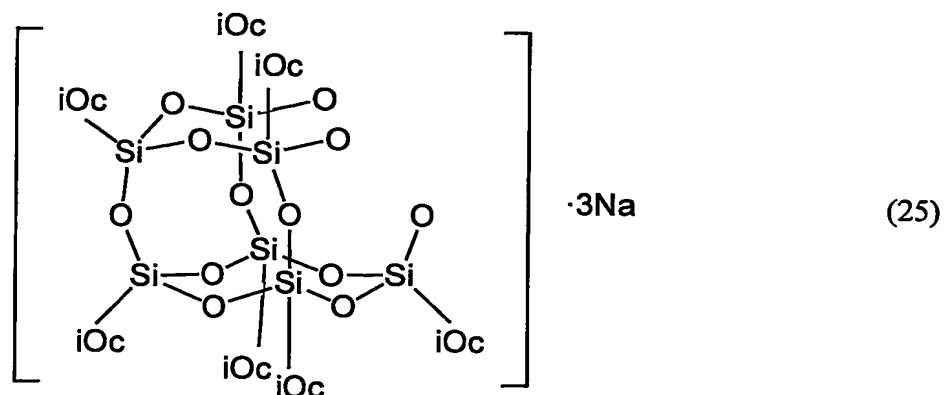
上記の粉末状固体について、 $^1\text{H}$ -NMR および  $^{29}\text{Si}$ -NMR により構造解析  
20 を行った。 $^1\text{H}$ -NMR チャートから、イソブチル基とトリメチルシリル基が 7 : 3 の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMR から、トリメチルシリル基を示唆する 8.72 ppm、イソブチル基を有し T 構造を示唆する -67.38 ppm、-68.01 ppm、-68.37 ppm のピークが 1 : 3 : 3 の比で 3 種類存在することが確認された。これらの結果から、分析の対象である粉  
25 末状固体の化合物は、式 (23) で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例 4 3 で得られた化合物は、式 (24) で表される構造を有すると示唆された。



## 5 実施例 4 5

＜ナトリウムが結合したイソオクチルシルセスキオキサン化合物の合成＞

フェニルトリメトキシシランの代わりにイソオクチルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 3 5 と同様の操作を行うことにより、式 (2 5) で示されるナトリウムが結合したイソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

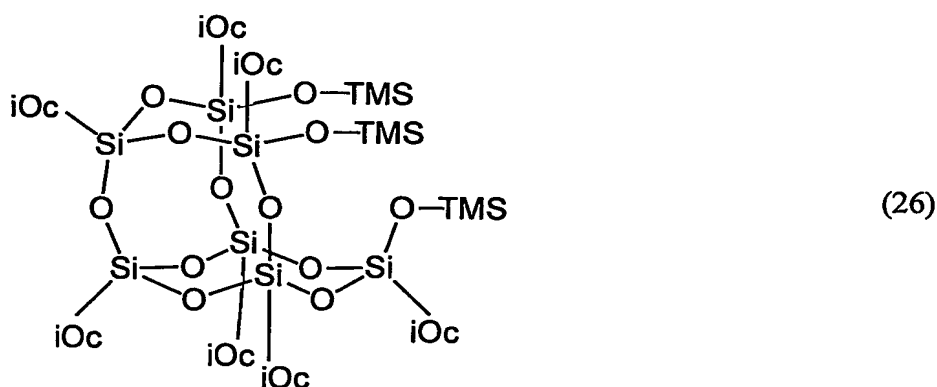


#### 実施例 4 6

##### 5 <化合物 (25) へのトリメチルシリル基の導入>

化合物 (A-1) の代わりに化合物 (25) を用いる以外は、実施例 36 と同様の操作を行うことにより、式 (26) で示されるトリメチルシリル基を有するイソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 36 と同様の操作により化合物 (26) の構造解析を行うことで、前記化合物 (2

10 5) の生成を確認することができる。



## 実施例 4 7

<ナトリウムが結合したトリフルオロプロピルシルセスキオキサン化合物の合成>

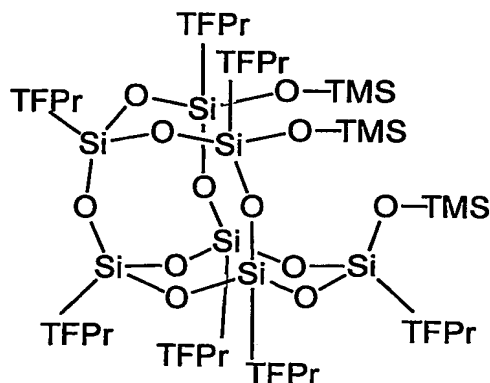
- 還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (100 g)、THF (500 ml)、脱イオン水 (10.5 g) および水酸化ナトリウム (7.9 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温から THF が還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から 5 時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で 1 晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径 0.5  $\mu$ m のメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物を THF で 1 回洗浄し、減圧乾燥機にて 80℃、3 時間乾燥を行い、74 g の白色粉末状の固形物を得た。

## 15 実施例 4 8

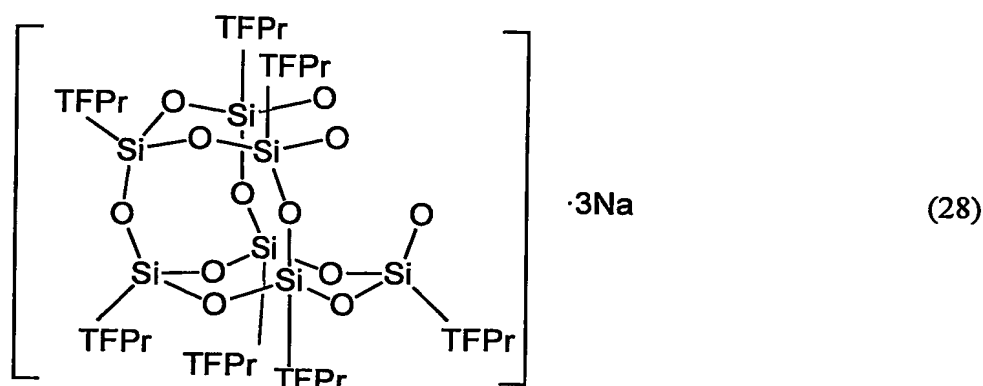
<トリメチルシリル基の導入>

- 滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積 50 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 4 7 で得られた白色粉末状の固形物 (1.0 g)、THF (10 g)、およびトリエチルアミン (1.0 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン (3.3 g) を約 1 分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に 3 時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで純水 10 g 投入し生成した塩化ナトリウム、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して白色固体の化合物 (0.9 g) を得た。

得られた白色粉末状の固形物について、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、および $^{13}\text{C-NMR}$ により構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1570であり、純度98重量%であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、トリフルオロプロピル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、トリフルオロプロピル基を有しT構造を示唆するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基を示唆するピークが12.11 ppmに1つ存在することが確認された。 $^{13}\text{C-NMR}$ チャートでも131~123 ppm、28~27 ppm、6~5 ppmにトリフルオロプロピル基を示唆するピークが存在し、1.4 ppmにトリメチルシリル基を示唆するピークが存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式(27)に示す構造体の理論分子量( $m/z = 1287$ )、式(27)の構造体よりトリメチルシリル基が一個脱離した理論分子量( $m/z = 1271$ )および式(27)の構造体よりトリフルオロプロピル基が一個脱離した理論分子量( $m/z = 1189$ )と一致した。X線構造解析による結晶構造解析の結果から、式(27)に示す構造体であることが示唆された。これらの結果は、構造解析の対象である白色粉末状の固形物が式(27)の構造を有することを示している。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(28)の構造であると判断される。



(27)



#### 実施例 49

- 5 <ナトリウムが結合したトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルシルセスキオキサン化合物の合成>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 50 ml の 4 つ口フラスコに、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン (4.9 g)、THF (15 ml)、水酸化ナトリウム (0.2 g)、イオン交換水 (0.2 g) と仕込み攪拌子を投入し、75℃で加熱還流した。還流開始から 5 時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、定圧下で加熱濃縮し、減圧乾燥機にて 80℃、3 時間乾燥を行い、4.0 g の粘ちょう性液体を得た。

10

#### 実施例 50

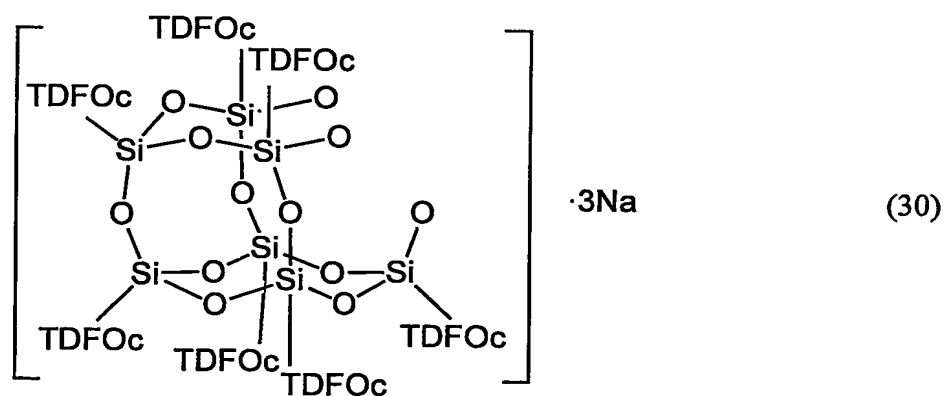
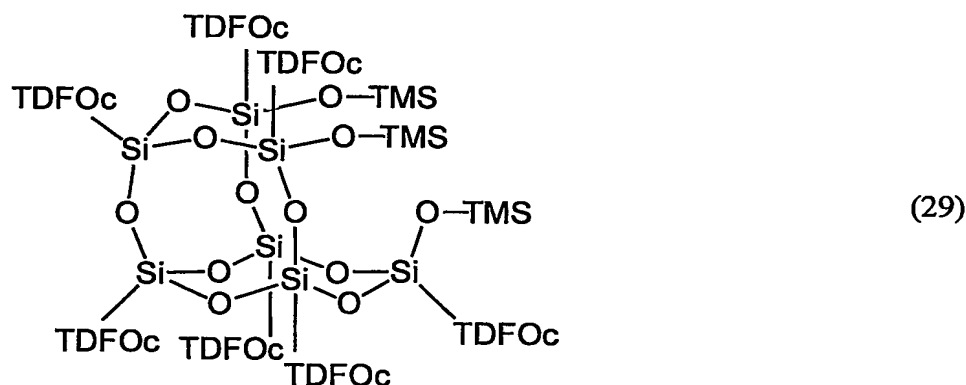
- 15 <トリメチルシリル基の導入>

内容積 50 ml の 3 つ口フラスコに、実施例 49 で得られた粘ちょう性液体 (2.6 g)、THF (10 g)、トリエチルアミン (1.0 g) およびトリメチルクロシラン (3.3 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、実施例 48 の構造確認における場合と同様に

20 処理して、1.3 g の粘ちょう性液体を得た。



得られた化合物をGPCにより分析した。測定を行った結果、粘ちょう性液体は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量3650（未補正）で純度100%であることが確認された。この結果と実施例35～48の結果とから総合的に判断して、分析の対象である粘ちょう性液体は式（29）で示されるケイ素化合物であると推定された。従って、実施例49で得られた化合物は、式（30）で表される構造を有することが示唆される。



10

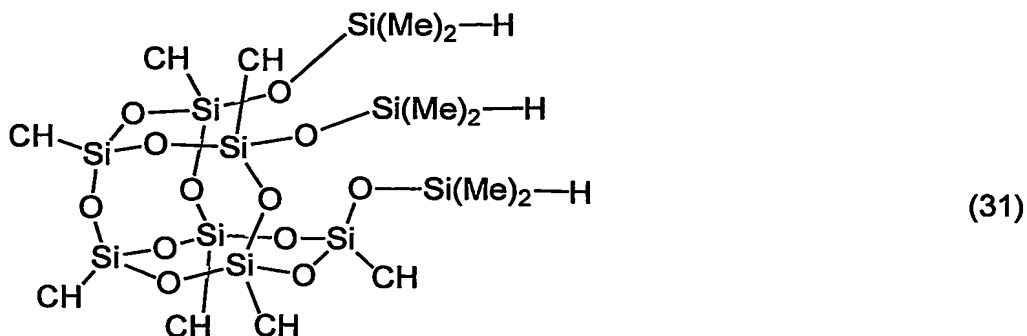
#### 実施例 5 1

＜ヒドロシル基を有するシクロヘキシルシルセスキオキサンの合成＞

化合物（A-1）の代わりに実施例37で得られる化合物（17）を用いる以外は、実施例3と同様の操作を行うことにより、式（31）で示される化合物を

15

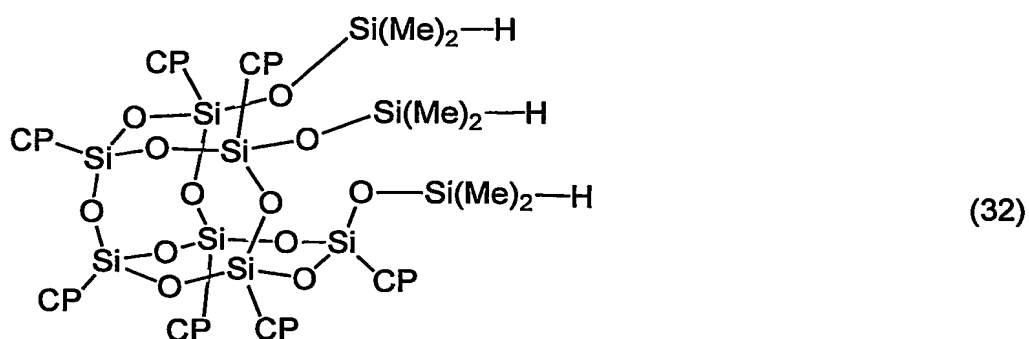
得ることができる。



#### 実施例 5 2

##### 5 <ヒドロシリル基を有するシクロペンチルシルセスキオキサンの合成>

化合物 (A-1) の代わりに実施例 3 9 で得られる化合物 (20) を用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (32) で示される化合物を得ることができる。

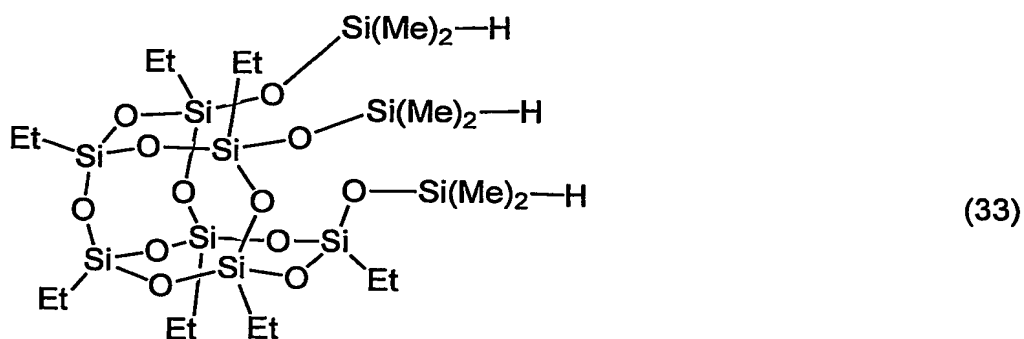


#### 実施例 5 3

##### <ヒドロシリル基を有するエチルシルセスキオキサンの合成>

化合物 (A-1) の代わりに実施例 4 1 で得られる化合物 (21) を用いる以

外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (33) で示される化合物を得ることができる。

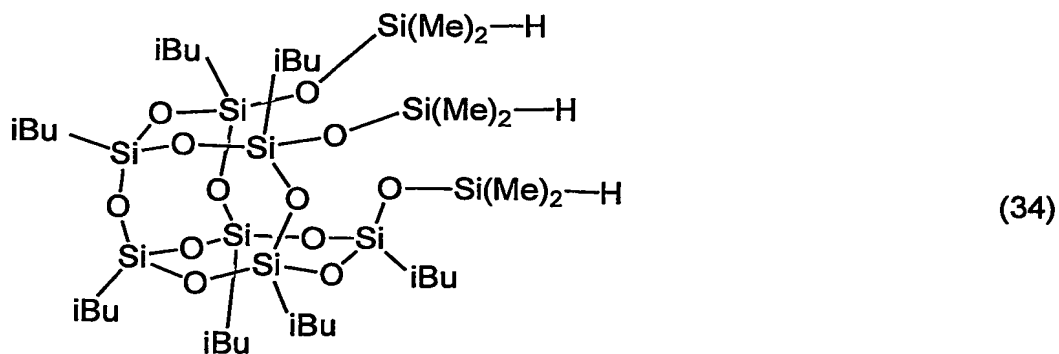


#### 5 実施例 5 4

<ヒドロシリル基を有するイソブチルシルセスキオキサンの合成>

化合物 (A-1) の代わりに実施例 4 1 で得られる化合物 (21) を用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (34) で示される化合物を得ることができる。

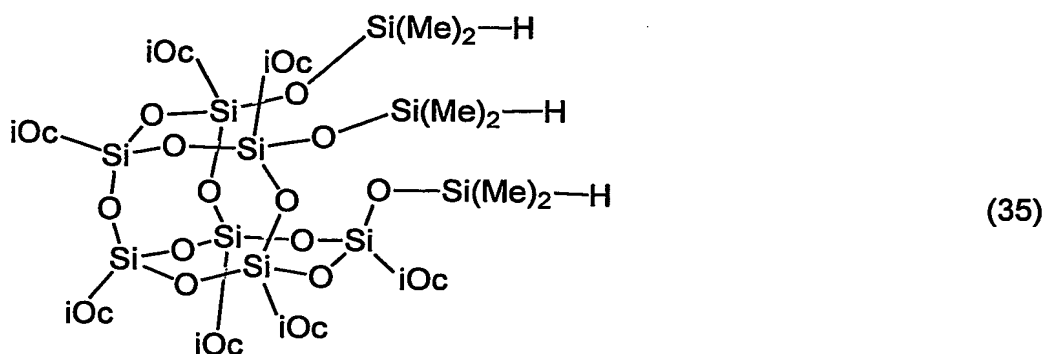
10



#### 実施例 5 5

<ヒドロシリル基を有するイソオクチルシルセスキオキサンの合成>

化合物（A-1）の代わりに実施例43で得られる化合物（24）を用いる以外は、実施例3と同様の操作を行うことにより、式（35）で示される化合物を得ることができる。



5

#### 実施例 5 6

<ヒドロシリル基を有するトリフルオロプロピルシルセスキオキサンの合成>

滴下漏斗、温度計、攪拌機を備えた内容積300mlの反応容器に、実施例4  
 10 7の方法を利用して得られた化合物（28）（10g）、およびハイドロクロロ  
 フルオロカーボン系混合溶剤HCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>（80ml）を仕込み、乾燥窒素  
 にてシールした。室温下で攪拌しながら、クロロジメチルシラン（12.5g）  
 を約5分間で滴下した。滴下終了後、溶液温度が50℃になるように加熱し、5  
 0℃に到達してから5時間攪拌を継続した。溶液温度が30℃以下になるまで冷  
 15 却した後、イオン交換水（60g）を約5分間で滴下した。滴下終了後、10分  
 間攪拌した後、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られ  
 た有機層を、イオン交換水各60gで3回水洗した。この有機層を無水硫酸マグ  
 ネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、白色粉末状の固  
 形物を得た（8.8g、収率：80.3%）。なお、上記のハイドロクロロフル  
 20 オロカーボン系混合溶剤HCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>とCCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>の混合物である。

この白色粉末状の固体のGPC純度は100%、数平均分子量は1,430、重

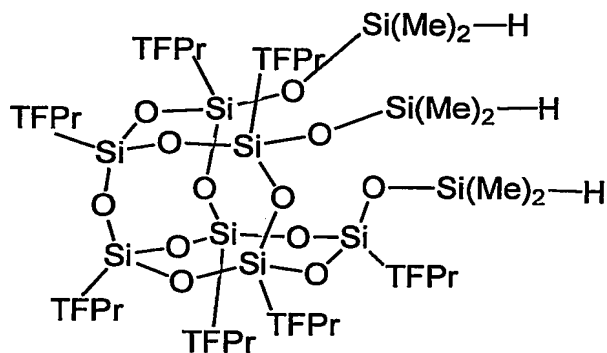
量平均分子量は 1,440 であった。下記に示す<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、この化合物が式(36)で示される構造を有することがわかった。

IR (KBr法) :  $\nu_{\text{max}}$  = 2,140 (C=O),  $\nu_{\text{max}}$  = 1,319, 1,215 ( $-\text{CF}_3$ ), 1,090~1,000 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta$  = 0.0 ppm): 4.79 (s, 3H,  $-\text{OSi}[\text{H}](\text{CH}_3)_2$ )  
2.11 (m, 14H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 0.88 (m, 14H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 0.27 (s, 18H,  $-\text{OSiH}[(\text{CH}_3)_2]$ ).

<sup>13</sup>C NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta$  = 0.0 ppm): 127.1 ( $-\text{[CF}_3\text{]}$ ), 27.6 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 23.3 ( $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ), 13.8 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 4.5 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), -0.2 ( $-\text{OSiH}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

<sup>29</sup>Si NMR (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta$  = 0.0 ppm): -2.38 ( $-\text{O}[\text{Si}]\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), -66.39, -68.68, -69.20 ( $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{SiO}_{1.5}$ ).



(36)

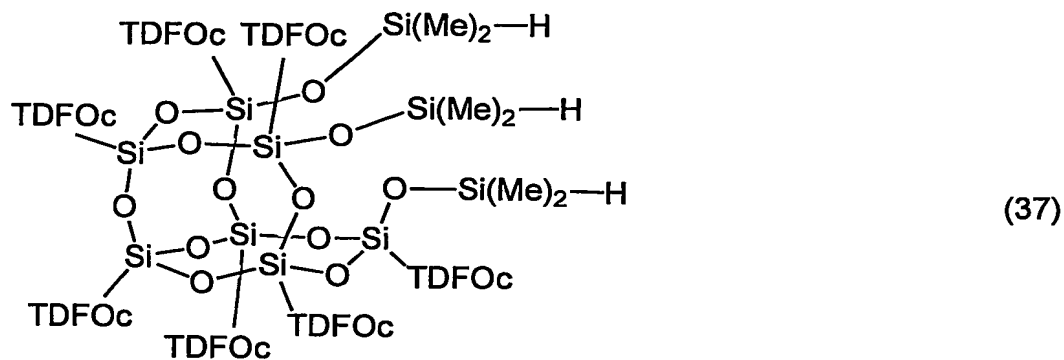
15

#### 実施例 57

<ヒドロシリル基を有するトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクテチルシルセスキオキサンの合成>

化合物(A-1)の代わりに実施例50で得られる化合物(30)を用いる  
20 以外は、実施例56と同様の操作を行うことにより、式(37)で示される化合

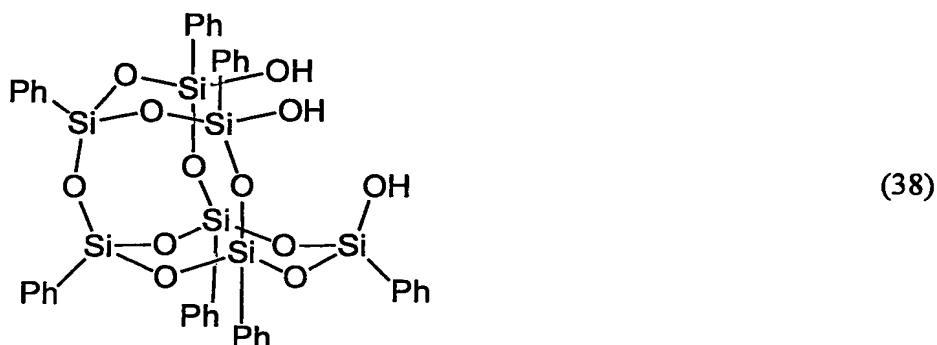
物を得ることができる。



#### 実施例 58

- 5 <化合物 (5-1) : 化合物 (38) を原料とするヒドロシリル基を有するフェニルシルセスキオキサン合成

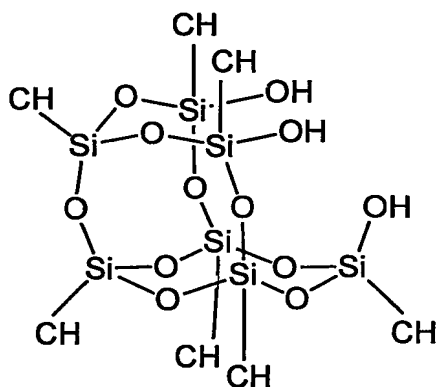
式 (38) で示される化合物 (トリシラノールフェニル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を原料とし、トリエチルアミン (シラノールに対して 1.0 当量以上) の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン (シラノールに対して 1.0 当量以上) を反応させる方法により、実施例 3 に記載の化合物 (5-1) を得ることができる。



## 実施例 5 9

＜化合物（31）：化合物（39）を原料とするヒドロシリル基を有するシクロヘキシルシルセスキオキサン合成

式（39）で示される化合物（トリシラノールシクロヘキシルPOSS、米国Hybrid Plastics社製）を原料とし、トリエチルアミン（シラノールに対して1.0当量以上）の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン（シラノールに対して1.0当量以上）を反応させる方法により、実施例51に記載の化合物（31）を得ることができる。



(39)

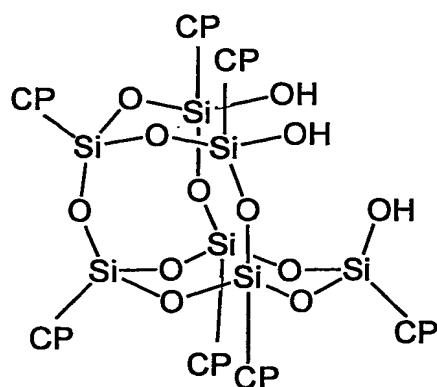
10

## 実施例 6 0

＜化合物（32）：化合物（40）を原料とするヒドロシリル基を有するシクロペンチルシルセスキオキサンの合成

式（40）で示される化合物（トリシラノールシクロペンチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製）を原料とし、トリエチルアミン（シラノールに対して1.0当量以上）の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン（シラノールに対して1.0当量以上）を反応させる方法により、実施例52に記載の化合物（32）を得ることができる。

20



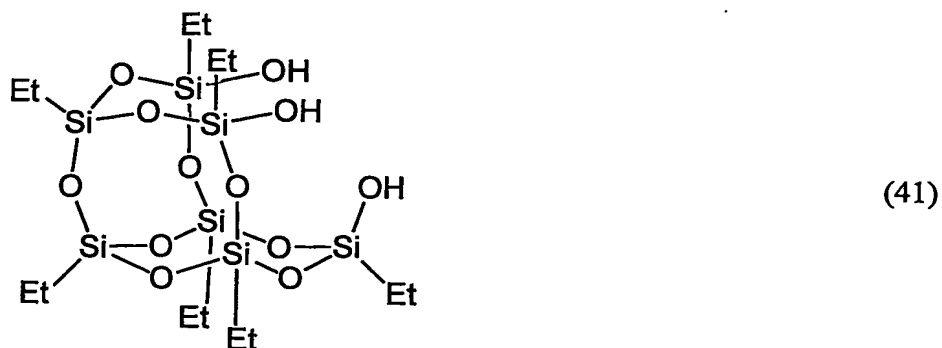
(40)

### 実施例 6 1

5 <化合物 (3 3) : 化合物 (4 1) を原料とするヒドロシリル基を有するエチル  
シルセスキオキサン合成

式 (4 1) で示される化合物 (トリシラノールエチル POSS、米国 Hybrid Pl  
astics 社製) を原料とし、トリエチルアミン (シラノールに対して 1. 0 当量以  
上) の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン (シラノ  
ールに対して 1. 0 当量以上) を反応させる方法により、実施例 5 3 に記載の化  
10 合物 (3 3) を得ることができる。



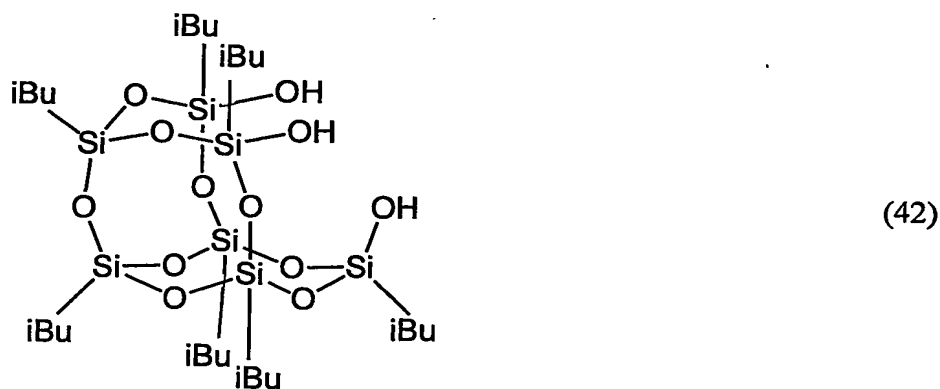


### 実施例 6 2

- 5 <化合物 (3 4) : 化合物 (4 2) を原料とするヒドロシリル基を有するイソブチルシルセスキオキサンの合成

式 (4 2) で示される化合物 (トリシラノールイソブチル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を原料とし、トリエチルアミン (シラノールに対して 1.0 当量以上) の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン (シラノールに対して 1.0 当量以上) を反応させる方法により、実施例 5 4 に記載の化合物 (3 4) を得ることができる。

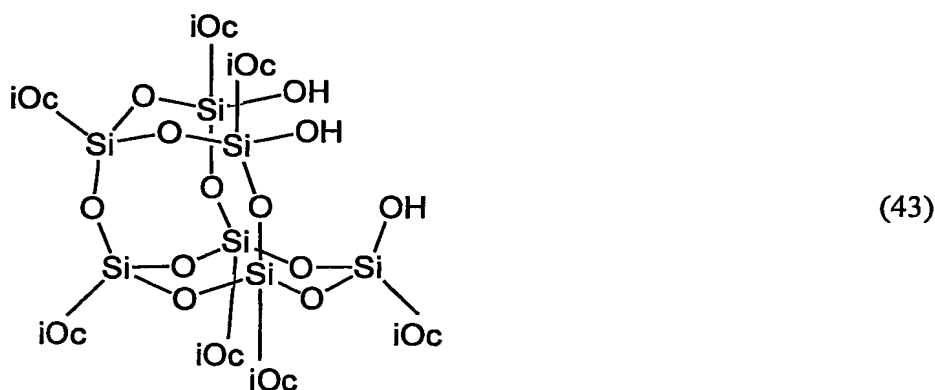
10



## 実施例 6 3

<化合物 (3 5) : 化合物 (4 3) を原料とするヒドロシリル基を有するイソオクチルシルセスキオキサンの合成

式 (4 3) で示される化合物 (トリシラノールイソオクチル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製) を原料とし、トリエチルアミン (シラノールに対して 1. 0 当量以上) の存在下、テトラヒドロフラン中において、ジメチルクロロシラン (シラノールに対して 1. 0 当量以上) を反応させる方法により、実施例 5 5 に記載の化合物 (3 5) を得ることができる。



10

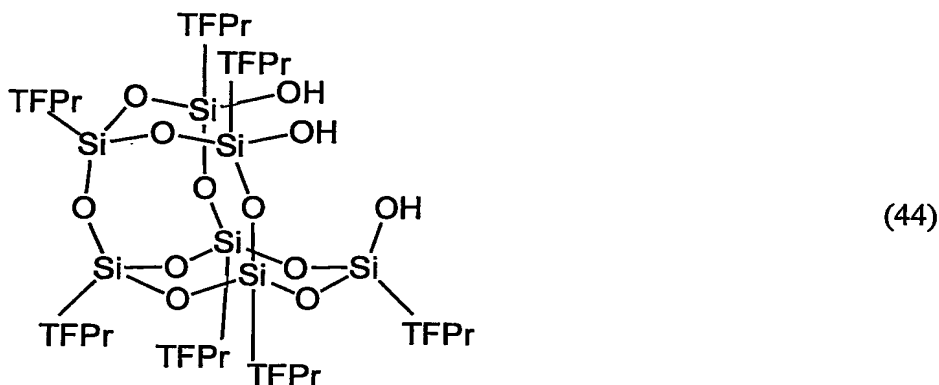
## 実施例 6 4

<化合物 (3 6) : 化合物 (4 4) を原料とするヒドロシリル基を有するトリフルオロプロピルシルセスキオキサンの合成>

滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた 300 ml - 4 つ口フラスコを氷浴中に設置した。この 4 つ口フラスコに実施例 4 7 で得られた化合物 (2 8) 5 g を入れ、酢酸ブチル (50 g) に溶解させた後、酢酸 (0. 5 g) を滴下した。氷浴のまま 1 時間攪拌した。室温に戻した後反応液を脱イオン水 (100 ml) にて洗浄 (3 回) した。ロータリーエバポレータを用いて溶剤を除去し、そのまま減圧乾燥 (50 °C、1 時間) を行なって、粘ちょう性の液体を得た (4. 3 g)。得られた化合物の GPC 測定を行った結果、単一ピークを示し

20

、不純物等の存在は確認されなかった。さらに I R を用いて解析した結果、シラノール基の存在を示唆する吸収 ( $3400\text{ cm}^{-1}$  付近) を確認した。従って、得られた化合物は式 (44) で示される構造を有することが示唆された。



5

上記の化合物 (44) を原料とし、トリエチルアミン (シラノールに対して 1.0 当量以上) の存在下、H C F C - 2 2 5 中において、ジメチルクロロシラン (シラノールに対して 1.0 当量以上) を反応させる方法により、実施例 56 に記載の化合物 (36) を得ることができる。

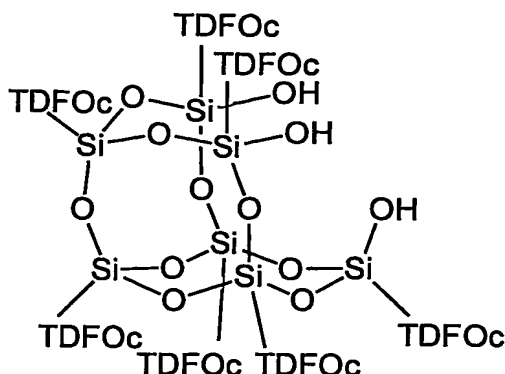
10

#### 実施例 65

<化合物 (37) : 化合物 (45) を原料とするヒドロシリル基を有するトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルシルセスキオキサンの合成>

15

実施例 47 で得られた化合物 (28) の代わりに実施例 50 で得られる化合物 (30) を用いる以外は、実施例 64 と同様の操作を行うことにより、式 (45) で示される化合物を得ることができる。



(45)

上記の化合物（４５）を原料とし、トリエチルアミン（シラノールに対して１．０当量以上）の存在下、 $\text{HCFCl}_3$ 中において、ジメチルクロロシラン（シラノールに対して１．０当量以上）を反応させる方法により、実施例５７に記載の化合物（３７）を得ることができる。

#### 実施例６６

<化合物（１１）：クロロメチルフェニルエチル基を有するシルセスキオキサン  
の合成>

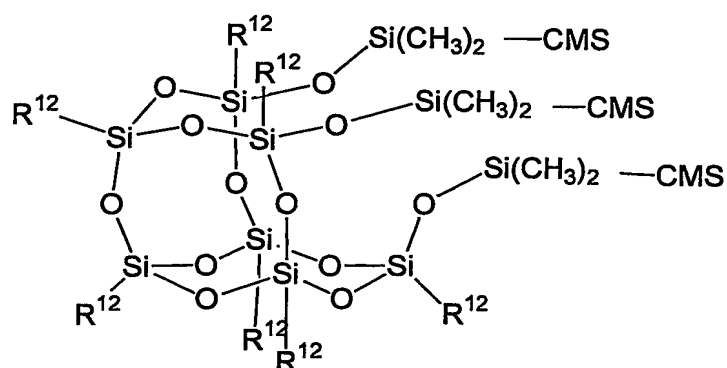
化合物（３８）を原料として誘導された実施例３に記載の化合物（５－１）を用いる以外は、実施例４と同様の操作を行うことにより、実施例４に記載の式（１１）で示される化合物を誘導することができる。そして、この化合物（１１）を原料とし、実施例５と同様の操作により、前記の式（１２）で示されるジチオカルバモイル基を有するケイ素化合物を得ることができる。

#### 実施例６７～７２

実施例５１～５６または実施例５９～６４に記載の方法により誘導されるヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン化合物を原料とし、実施例４と同様の操作を行うことにより、式（４６）および表１８で示されるクロロメチルフェニルエチル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。

&lt;表 18&gt;

実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
67	化合物 (46-1)	CH	化合物 (31)
68	化合物 (46-2)	CP	化合物 (32)
69	化合物 (46-3)	Et	化合物 (33)
70	化合物 (46-4)	iBu	化合物 (34)
71	化合物 (46-5)	iOc	化合物 (35)
72	化合物 (46-6)	TFPr	化合物 (36)



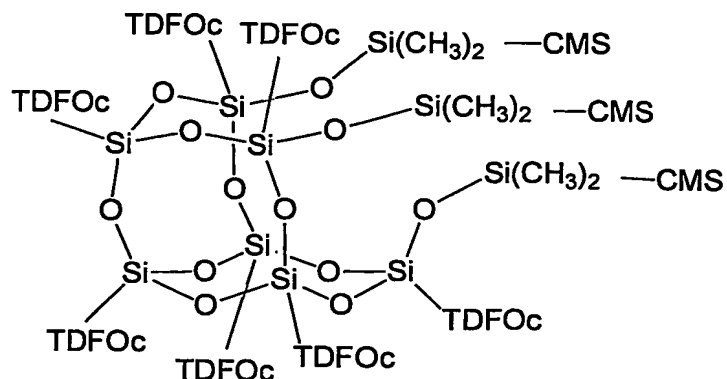
(46)

5

## 実施例 73

化合物 (37) を原料とし、溶剤をトルエンから HCFC-225 に変更する以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式 (46-7) で示されるクロロメチルフェニルエチル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。

10



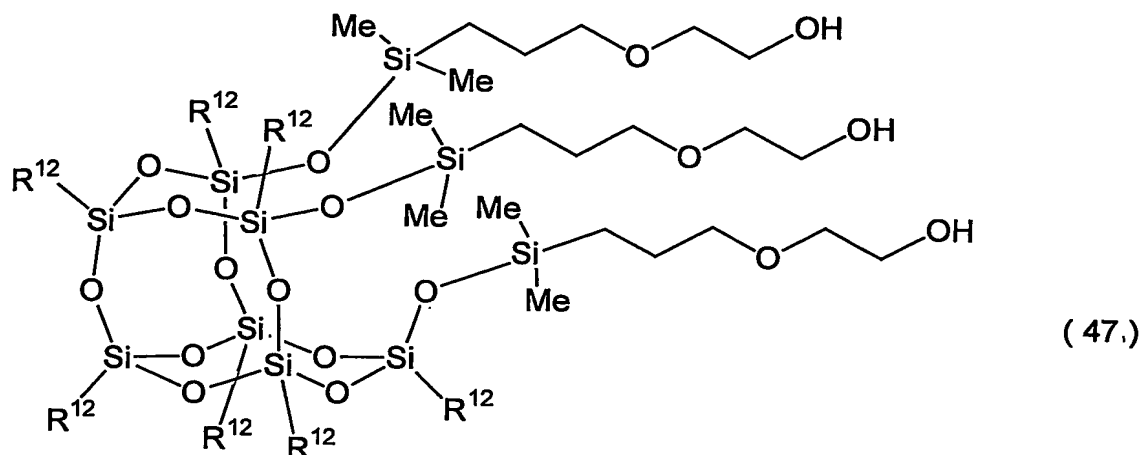
( 46-7 )

#### 実施例 7 4 ～ 7 8

- 5 実施例 5 1 ～ 5 5 または実施例 5 9 ～ 6 3 に記載の方法により誘導されるヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン化合物を原料とし、実施例 1 3 と同様の操作を行うことにより、式 ( 4 7 ) および表 1 9 で示されるヒドロキシエトキシプロピル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。

#### 10 < 表 1 9 >

実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
74	化合物 (47-1)	CH	化合物(31)
75	化合物 (47-2)	CP	化合物(32)
76	化合物 (47-3)	Et	化合物(33)
77	化合物 (47-4)	iBu	化合物(34)
78	化合物 (47-5)	iOc	化合物(35)



### 実施例 7 9

- 5 <化合物 ( 4 7 - 6 ) : ヒドロキシエトキシプロピル基を有するヘプタトリフルオロプロピルシルセスキオキサンの合成>

滴下漏斗、温度計、攪拌機を備えた内容積 1 0 0 m l の反応容器に、化合物 ( 2 9 ) ( 2 . 5 g )、エチレングリコールモノアリルエーテル ( 2 . 7 g )、およびトルエン ( 3 . 0 g ) を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスター

10 ーラーで攪拌しながら、マイクロシリンジを用い、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 ( 1 7 μ l ) を室温にて添加した。更に 2 時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H 基に由来する 2 1 3 0 c m<sup>-1</sup> のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。反応液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、茶褐色の粘性体 2 . 6 g を得た。

- 15 この透明な粘ちょう性液体の G P C 純度は 9 9 . 9 %、数平均分子量は 1 7 9 0、重量平均分子量は 1 9 1 0 であり、下記に示す<sup>1</sup> H-NMR、<sup>13</sup> C-NMR および<sup>29</sup> Si-NMR の結果から、この化合物が式 ( 4 7 - 6 ) で示される構造を有することがわかった。

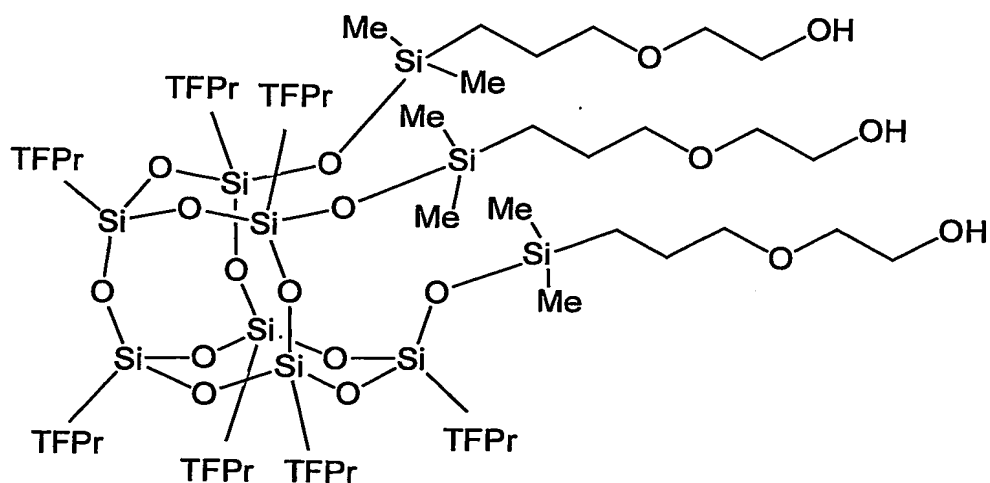
IR (KBr 法) : ν<sub>s</sub> = 3, 450 (-OH), ν<sub>as</sub> = 1, 319, 1, 215 (-CF<sub>3</sub>), 1, 090~1, 000 (Si-O-Si) c m<sup>-1</sup>.

20

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 3.69 (broad, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ), 3.51 (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 3.41 (t, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 2.70 (broad, 3H,  $-\text{OH}$ ), 2.05 (m, 14H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 1.60 (tt, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ), 0.82 (m, 14H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 0.60 (t, 6H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 0.14 (s, 18H,  $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 126.9 ( $-\text{[CF}_3\text{]}$ ), 73.4 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 71.7 ( $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 61.5 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$ ), 27.6 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 23.0 ( $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ), 13.6 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 4.5 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), -0.25 ( $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 12.27 ( $-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ), -66.75, -68.76, -69.92 ( $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{SiO}_{1.5}$ ).

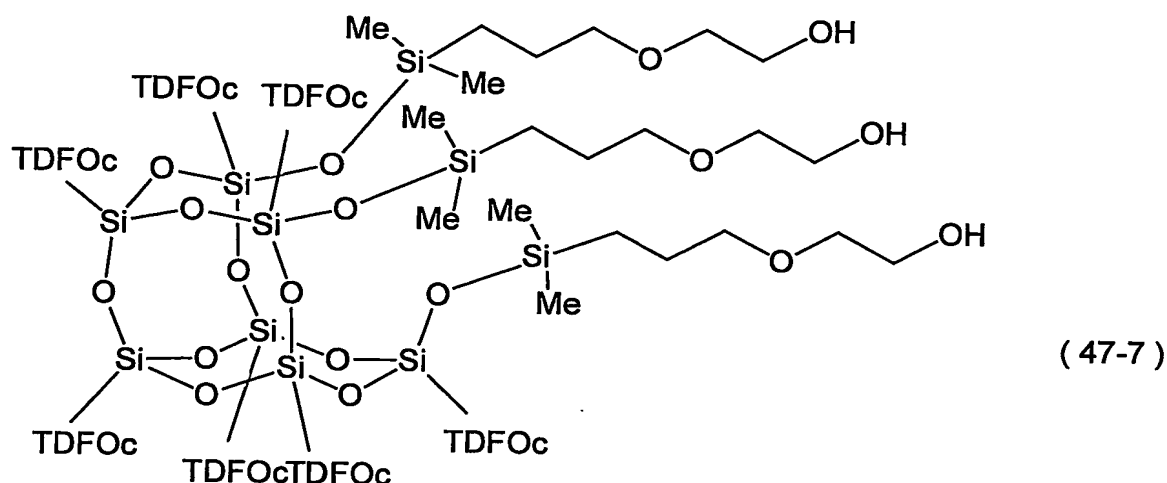


(47-6)

## 15 実施例 80

化合物 (37) を原料とし、溶剤をトルエンから  $\text{HCFCl}_2$  に変更する以外は、実施例 13 と同様の操作を行うことにより、式 (47-7) で示されるヒドロキシエトキシプロピル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。





### 実施例 81 ～ 86

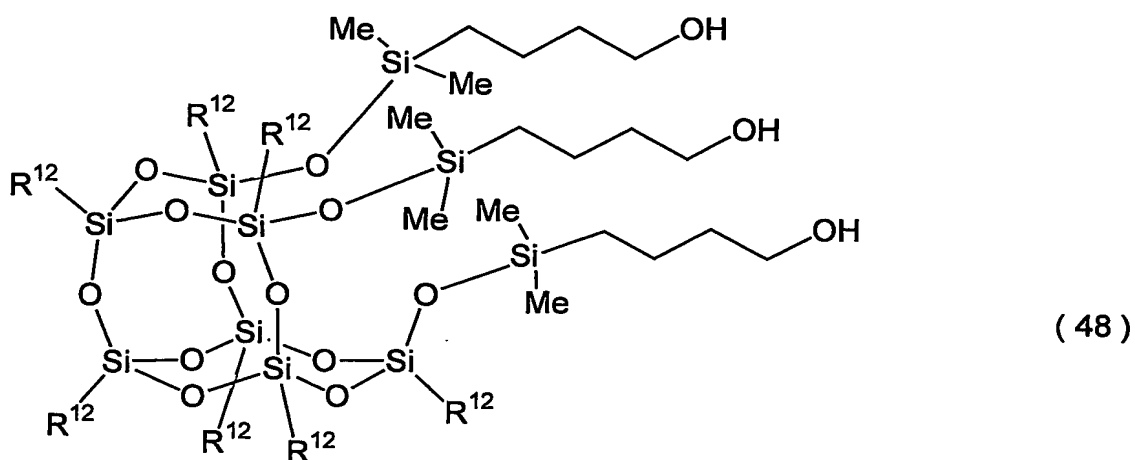
#### 5 <ヒドロキシブチル基を有するケイ素化合物の合成>

実施例 51 ～ 56 または実施例 59 ～ 64 に記載の方法により誘導されるヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン化合物を原料とし、実施例 15 と同様の操作を行うことにより、式 (48) および表 20 で示されるヒドロキシブチル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。

10

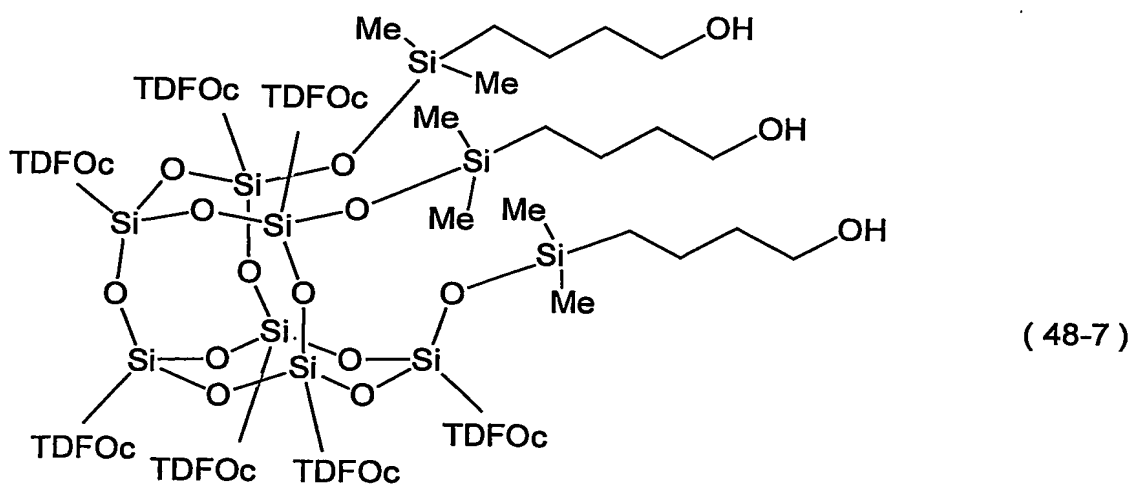
<表 20>

実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
81	化合物 (48-1)	CH	化合物 (31)
82	化合物 (48-2)	CP	化合物 (32)
83	化合物 (48-3)	Et	化合物 (33)
84	化合物 (48-4)	iBu	化合物 (34)
85	化合物 (48-5)	iOc	化合物 (35)
86	化合物 (48-6)	TFPr	化合物 (36)



#### 実施例 8 7

- 5 化合物 (3 7) を原料とし、溶剤をトルエンから  $HCF_3C-225$  に変更する以外は、実施例 1 5 と同様の操作を行うことにより、式 (4 8-7) で示されるヒドロキシブチル基を有するシルセスキオキサンを誘導することができる。



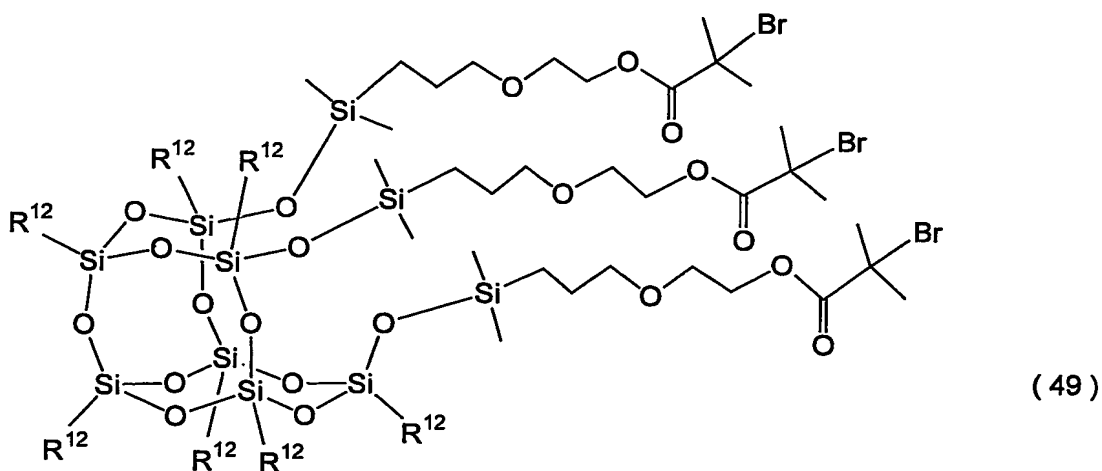
#### 実施例 8 8 ~ 9 2

実施例 7 4 ~ 7 8 に記載の方法により誘導されるヒドロキシエトキシプロピル

基を有するシルセスキオキサンを原料として、実施例 14 と同様の操作を行うことにより、式 (49) および表 21 で示される 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシエトキシプロピル基を有するケイ素化合物を合成することができる。

5 <表 21>

実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
88	化合物 (49-1)	CH	化合物(47-1)
89	化合物 (49-2)	CP	化合物(47-2)
90	化合物 (49-3)	Et	化合物(47-3)
91	化合物 (49-4)	iBu	化合物(47-4)
92	化合物 (49-5)	iOc	化合物(47-5)



実施例 93

- 10 アルゴン雰囲気下、100ml-なす型フラスコに、実施例 79 に記載の方法によって誘導された化合物 (47-6) (3.15g)、モレキュラーシーブス (4A) により乾燥したトリエチルアミン (0.925g) および乾燥メチレンクロライド (36.2ml) を仕込んだ。マグネチックスターラーを用い、室温

で攪拌しながら化合物(47-6)を溶解させた後、溶液をドライアイスメタノール浴を用いて冷却し、液温を $-78^{\circ}\text{C}$ に保持した。次いで、この溶液に2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイド(2.17g、化合物(47-6)に対して4.5当量)を速やかに加え、 $-78^{\circ}\text{C}$ にて1時間攪拌した後、室温下で更に2時間攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン-臭酸塩を濾過により除去した。得られた反応液にメチレンクロライド(100ml)を加え、水(300ml)による1回の洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液(1%、300ml)による2回の洗浄、および水(300ml)による2回の洗浄を順次行ってから、無水硫酸マグネシウム(5g)にて乾燥した。その後、ロータリーエバポレータを用い、室温下でこの溶液を濃縮して液量を約5mlとした。この濃縮液(5ml)にヘプタン(50ml)を加えて、粘ちょう性液体成分を相分離させた。その後、 $-35^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫に静置して、粘ちょう性液体成分の相分離を十分に行わせた後、デカンテーションによってこの成分を取得した。得られた粘ちょう性液体成分にメチレンクロライド(5ml)を加えて再溶解させ、これにヘプタン(50ml)を加えることにより、未反応の2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイドを抽出除去した。得られた粘ちょう性液体成分に、多量のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド可溶部分を回収した。活性アルミナカラムを用いて、得られたメチレンクロライド可溶部分の精製を行った後、さらに $40^{\circ}\text{C}$ で6時間減圧濃縮して、透明な粘ちょう性液体を得た(2.581g、収率: 63.6%)。

この透明な粘ちょう性液体のGPC純度は、96.2%であり、下記に示す $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRおよび $^{29}\text{Si}$ -NMRの結果から、この化合物が式(49-6)で示される構造を有することがわかった。

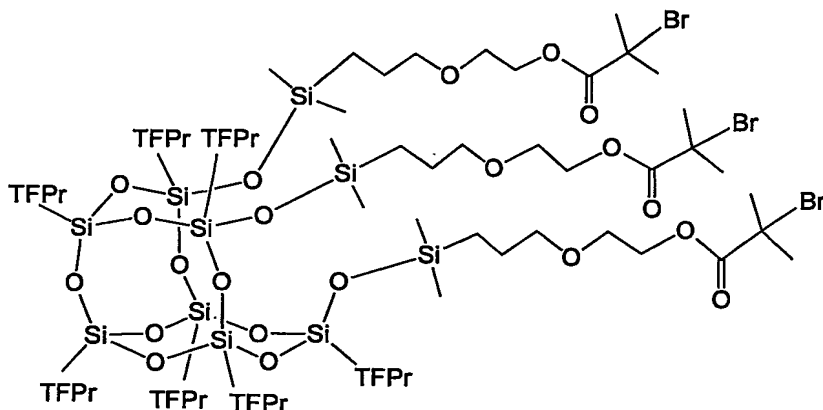
IR (KBr法) :  $\nu_{\text{max}}$  = 1,738 (C=O),  $\nu_{\text{max}}$  = 1,319, 1,215 ( $-\text{CF}_3$ ), 1,090~1,000 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 4.31 (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ ), 3.67 (t, 6H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 3.44 (t, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 2.08 (m, 1

4H,  $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 1.94 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{Br})[(\text{CH}_3)_2]$ ), 1.60 (tt, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{C}$   
 $\text{H}_2-$ ), 0.84 (m, 14H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 0.61 (t, 6H,  $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 0.15 (s, 1  
 8H,  $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 171.7 ( $(\text{C}=\text{O})$ ), 126.9 ( $-\text{[CF}_3\text{]}$   
 5 ), 73.6 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ), 68.2 ( $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 65.1 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{(C}=\text{O)-}$ ),  
 55.6 ( $-\text{[C]}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$ ), 30.7 ( $-\text{C}(\text{Br})[(\text{CH}_3)_2]$ ), 27.7 ( $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CF}_3$ ), 23.3 ( $-\text{CH}_2$   
 $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$ ), 13.8 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-$ ), 4.8 ( $\text{Si}-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), -0.2 ( $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$ )  
 ).

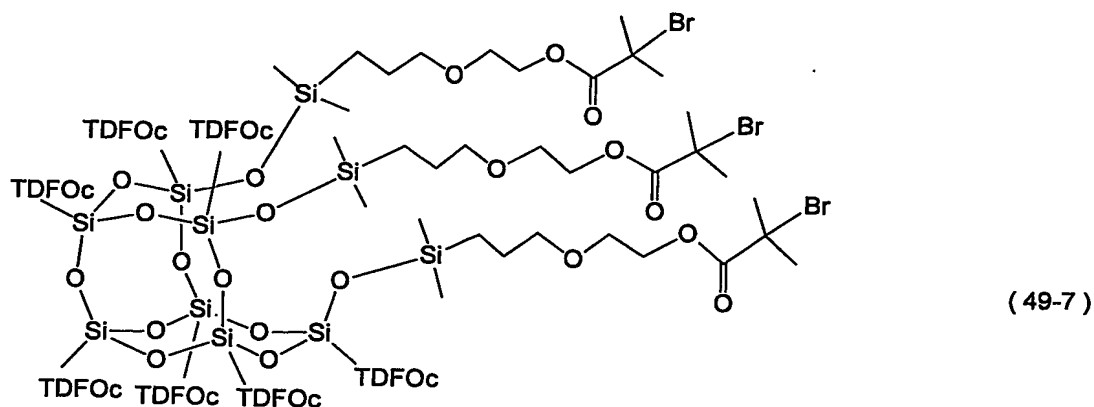
$^{29}\text{Si}$  NMR (79MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 標準:  $\delta=0.0$  ppm): 12.65 ( $-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ),  
 10 -66.35, -68.34, -69.59 ( $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{SiO}_{1.5}$ ).



(49-6)

#### 実施例 9 4

15 化合物 (3 7) を原料とし、溶剤を乾燥メチレンクロライドから乾燥HCF C  
 - 2 2 5に変更する以外は、実施例 1 4と同様の操作を行うことにより、式 (4  
 9 - 7) で示される 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシエトキシプロピ  
 ル基を有するケイ素化合物を合成することができる。

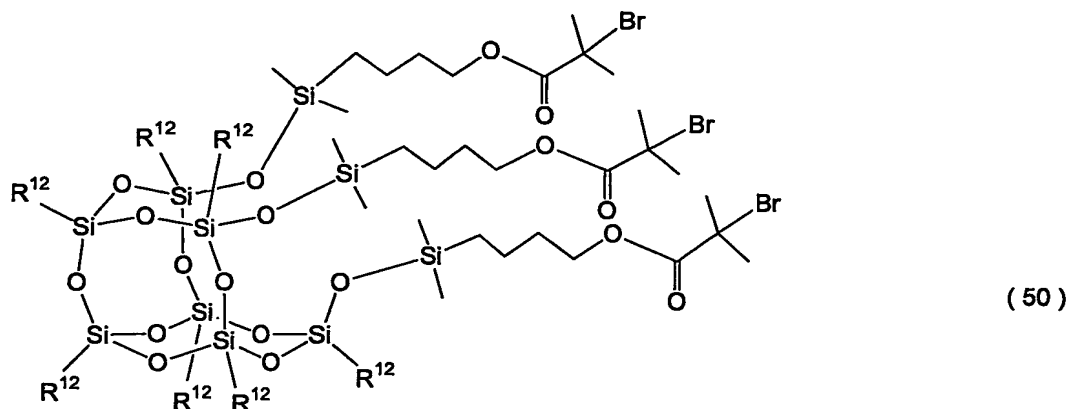


### 実施例 95～100

- 5 実施例 81～86 に記載の方法により得られるヒドロキシブチル基を有するシルセスキオキサンを原料とする以外は、実施例 16 と同様の操作を行うことにより、式 (50) および表 22 で示される 2-ブromo-2-メチルプロパノイルオキシブチル基を有するケイ素化合物を合成することができる。

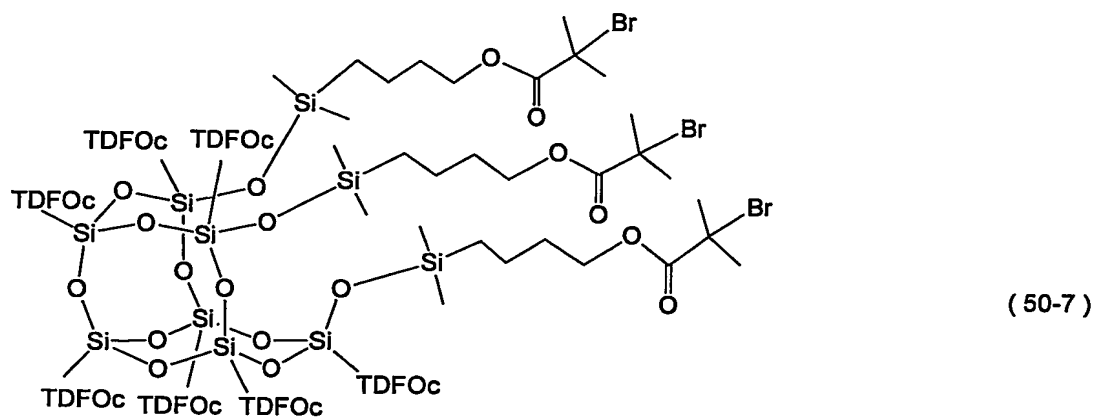
10 <表 22>

実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
95	化合物 (50-1)	CH	化合物 (48-1)
96	化合物 (50-2)	CP	化合物 (48-2)
97	化合物 (50-3)	Et	化合物 (48-3)
98	化合物 (50-4)	iBu	化合物 (48-4)
99	化合物 (50-5)	iOc	化合物 (48-5)
100	化合物 (50-6)	TfPr	化合物 (48-6)



#### 実施例 1 0 1

- 5 化合物 ( 4 8 - 7 ) を原料とし、溶剤を乾燥メチレンクロライドから乾燥 H C F C - 2 2 5 に変更する以外は、実施例 1 6 と同様の操作を行うことにより、式 ( 5 0 - 7 ) で示される 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシブチル基を有するケイ素化合物を合成することができる。



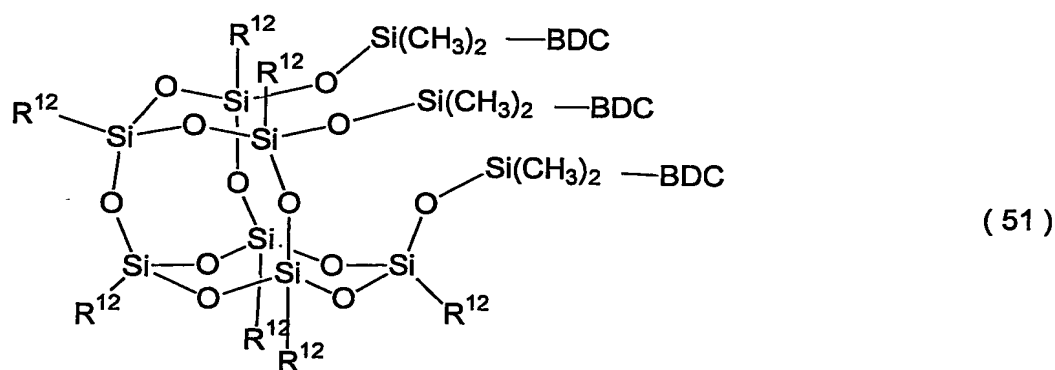
#### 実施例 1 0 2 ~ 1 0 7

実施例 6 7 ~ 7 2 に記載の方法により得られるクロロメチルフェニルエチル基

を有するシルセスキオキサンを原料とする以外は、実施例 5 と同様の操作を行うことにより、式 (51) および表 23 で示されるジチオカルバモイル基を有するケイ素化合物を合成することができる。

5 <表 23>

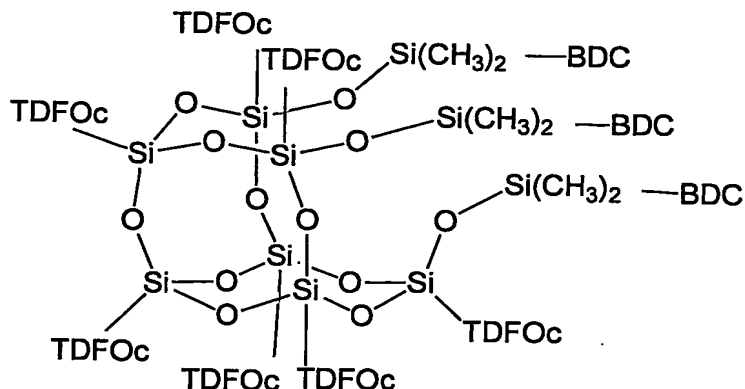
実施例No.	化合物名	R <sup>12</sup>	原料化合物
102	化合物 (51-1)	CH	化合物 (46-1)
103	化合物 (51-2)	CP	化合物 (46-2)
104	化合物 (51-3)	Et	化合物 (46-3)
105	化合物 (51-4)	iBu	化合物 (46-4)
106	化合物 (51-5)	iOc	化合物 (46-5)
107	化合物 (51-6)	TFPr	化合物 (46-6)



実施例 108

- 10 化合物 (46-7) を原料とし、溶剤をテトラヒドロフランから乾燥 HCF<sub>3</sub> - 225 に変更する以外は、実施例 5 と同様の操作を行うことにより、式 (51-7) で示されるジチオカルバモイル基を有するケイ素化合物を合成することができる。





### 実施例 109

#### 5 <重合用溶液の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに化合物 (49-6) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / キシレン溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力: 1.0 Pa) を 3 回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物 (49-6)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 900 : 3 : 6 とし、キシレンの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が 30 wt % となる量とした。

#### 15 <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体 (4a) の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は 70℃ であり、重合時間は 1.0 時間であった。その後、重合体 (4a) の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランで希釈した後、GPC 測定を行った。なお、この重合反応系におけるモノマー転化率は、既知濃度のポリ (メチルメタアクリレート

- 5 ) 溶液のGPC測定値から得られたピーク面積を基準として解析した。得られた重合体をヘキサンを用いる再沈殿法によって精製し、この重合体のTHF溶液 (1 wt. %) を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥 (80℃、6時間) した。この重合反応系におけるモノマー転化率、このモノマー転化率より誘導される重合体 (4a) の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布を表24-1に示した。

<グラフト鎖の理論分子量解析>

- 10 なおグラフト鎖の理論分子量は、重合の開始末端であるエステル結合がフッ化水素酸処理による加水分解によって切断され、重合の停止末端がすべてBrとなっていると仮定し、下記の式により計算した。結果を表24-2に示した。

<計算式>

- 15 グラフト鎖の理論 $M_n = (\text{単量体消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\alpha\text{-ブ$   
ロモエステル基に対するビニル系単量体のモル比) +  $MW_I$

<計算に用いたパラメータ>

$MW_M = 100$  (メタクリル酸メチル)

$\alpha\text{-ブ$ ロモエステル基に対するビニル系単量体のモル比 = 300

$MW_I = 167.01$  ( $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ )

- 20 <グラフト鎖の分子量測定>

- フッ化水素酸 (0.17 ml) とアセトニトリル (0.83 ml) の混合溶液を調製した。攪拌子を導入したポリプロピレン製マイクロチューブ (1.5 ml) 内において、この混合溶液に重合体 (4a) (10 mg) を溶解させ、マグネティックスターラーを備えたインキュベータ内において40℃、24時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて80℃、3時間乾燥して、重合体を回収した。この重合体のGPC測定を行った結果を表24-2に示した。

## 実施例 110～114

重合時間を表 24-1 に示すように変更した以外は、実施例 109 と同様に  
して重合を行い、重合体 (4b) ～重合体 (4e) のそれぞれの褐色で粘ちょうな  
5 溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例 109 の場合と同様に  
して精製を行い、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子  
量分布を求め、結果を表 24-1 に示した。グラフト鎖の理論数平均分子量計算  
、重合体のフッ化水素酸処理、GPC 測定によるグラフト鎖の数平均分子量およ  
び分子量分布解析についても実施例 109 の場合と同様にして行い、その結果を  
10 表 24-2 に示した。なお、実施例 111 および 114 については、グラフト鎖  
に関するデータが得られなかった。

&lt;表 24-1&gt;

実施例 No.	重合体 No.	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
109	4a	0.75	1.1	3,000	3,900	1.15
110	4b	1.00	7.6	8,900	9,400	1.15
111	4c	1.50	10.6	11,500	13,100	1.15
112	4d	2.00	11.8	12,600	12,900	1.16
113	4e	2.50	15.9	16,300	15,200	1.20
114	4f	5.00	27.8	27,000	24,300	1.16

&lt;表 2 4 - 2&gt; (グラフト鎖に関するデータ)

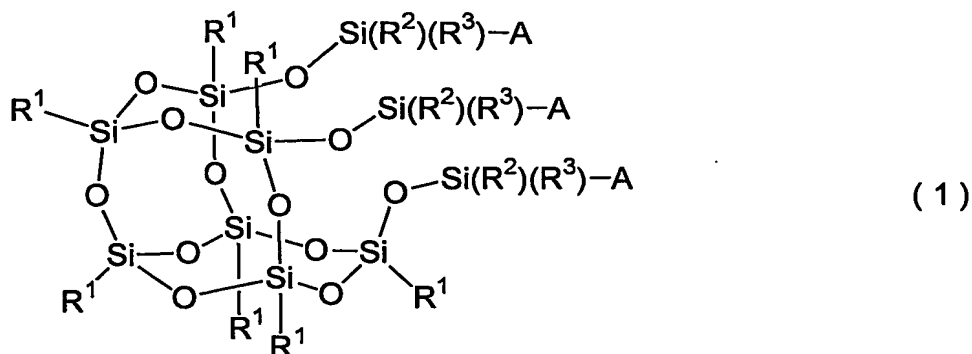
実施例 No.	重合体 No.	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
109	4a	500	1,900	1.11
110	4b	2,400	4,600	1.13
112	4d	3,700	5,900	1.12
113	4e	4,900	7,200	1.15

## [産業上の利用可能性]

- 5 本発明が提供するケイ素化合物は、シルセスキオキサン誘導体であって、優れたリビング重合性のラジカル重合開始機能を有する。本発明のケイ素化合物は、特にスチレン誘導体および（メタ）アクリル酸誘導体に対して、優れたリビングラジカル重合促進機能を示す。例えば、本発明のケイ素化合物により（メタ）アクリル系単量体の重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサン構造の3点を
- 10 起点に（メタ）アクリル系ポリマーを形成させることが可能である。このようにして得られた末端にシルセスキオキサン構造の有機基を有する重合体については、そのシルセスキオキサン構造の有機基同士の相互作用を積極的に利用することも可能である。これにより構造の明確な有機-無機複合材料が得られるだけでなく、この重合体の分子集合体としての構造を制御することも可能である。そして、本
- 15 発明のケイ素化合物は、更に重合開始剤としての機能以外の特性も有する。例えば、 $\alpha$ -ハロエステルが強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に求核試薬を反応させることにより、求核試薬に応じた種々のシルセスキオキサン誘導体を合成することが可能である。従って、本発明のケイ素化合物は、有機合成における中間体としても有用である。

## 請求の範囲

1. 式(1)で示されるケイ素化合物：



5

ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$ および $R^3$ は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aは単量体に対する重合開始能を有する基である。

10

15

2. それぞれの $R^1$ が水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$ および $R^3$ が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択さ

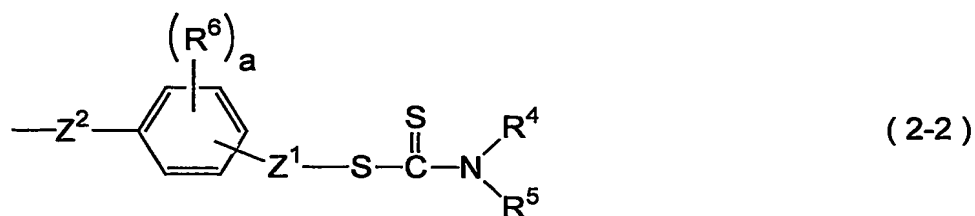
20

れる基であり；そして、Aが単量体に対するリビングラジカル重合開始能を有する基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

3. それぞれの $R^1$ が水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および $R^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aが式(2-1)、式(2-2)および式(2-3)のいずれかで示される基である、請求項1に記載のケイ素化合物：



- ここに、 $Z^1$ は炭素原子の数が1～3であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^2$ は炭素原子の数が2～10であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$ は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$ は0～2の整数であり； $X$ はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への $Z^1$ の結合位置は $Z^2$ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$ の結合位置は $Z^1$ および $Z^2$ のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；



- ここに、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は独立して水素、1～12の炭素原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして  $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $\text{Z}^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{Z}^2$  は炭素原子の数が2～10であって任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ または $\text{---OCO---}$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{R}^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；そして、ベンゼン環への $\text{Z}^1$ の結合位置は $\text{Z}^2$ の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $\text{R}^6$ の結合位置は $\text{Z}^1$ および $\text{Z}^2$ のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；



- ここに、 $\text{Z}^4$  は2～20の炭素原子を有するアルキレンまたは3～8の炭素原子を有するアルケニレンであり、そしてこれらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は $\text{---O---}$ で置き換えられてもよく； $\text{R}^7$  は水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリール、または7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $\text{R}^8$  は1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリールまたは7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり；そして、 $\text{X}^1$  はハロゲンである。

4. それぞれの $\text{R}^1$ が水素および炭素原子の数が1～30であり、任意の

水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキルから独立して選択される基である、請求項3に記載のケイ素化合物。

5 5. それぞれの $\text{R}^1$ が炭素原子の数が2～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルケニルおよび炭素原子の数が1～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキルから独立して選択される基である、請求項3に記載のケイ素化合物。

10 6. それぞれの $\text{R}^1$ が任意の水素がハロゲンまたは1～10の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよび非置換のナフチルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、  
15 7. フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項3に記載のケイ素化合物。

7. それぞれの $\text{R}^1$ が任意の水素がハロゲンまたは1～12の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～12であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が  
20  $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；フェニル基の置換基であるアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、フェニル基が複数の置換基を有するときは、  
25 それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項3に記載のケイ素化合物。

8. それぞれの $\text{R}^1$ が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素



で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；そして、フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項3に記載のケイ素化合物。

9. すべての $\text{R}^1$ が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；そして、フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項3に記載のケイ素化合物。

10. すべての $\text{R}^1$ がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基である、請求項3に記載のケイ素化合物。

11. すべての $\text{R}^1$ がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり、そして $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ がメチルである、請求項3

に記載のケイ素化合物。

1 2. すべての $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素  
で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$  が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、  
シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、  
5 任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル  
、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアル  
キル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が  
1～8であって任意の $-CH_2-$  が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えら  
れてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の  
10 基であり；フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有す  
るときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよく  
；そして、Aが式(2-1)で示される基である、請求項3に記載のケイ素化合  
物。

1 3. すべての $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-  
15 メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1  
、2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェ  
ニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-1)で示される基であり；式  
(2-1)における $Z^2$  が $Z^3-C_2H_4-$ であり；そして、 $Z^3$  が単結合、また  
は炭素原子の数が1～8であって任意の $-CH_2-$  が $-O-$ 、 $-COO-$ また  
20 は $-OCO-$ で置き換えられてもよいアルキレンである、請求項3に記載のケイ  
素化合物。

1 4. すべての $R^1$  がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルか  
ら選択される同一の基であり； $R^2$  および $R^3$  がメチルであり；Aが式(2-1  
)で示される基であり；そして、式(2-1)において、 $Z^1$  が $-CH_2-$  であ  
25 り、 $Z^2$  が $-C_2H_4-$ であり、Xが塩素または臭素であり、そしてaが0であ  
る、請求項3に記載のケイ素化合物。

1 5. すべての $R^1$  が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素

で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチルおよび任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアル

- 5 キル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；フェニルまたはフェニルアルキルのフェニル基が複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよく；そして、Aが式(2-2)で示される基である、請求項3に記載のケイ素化合物。

16. すべての $\text{R}^1$ がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェ  
15 ニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-2)で示される基であり；そして、式(2-2)において、 $\text{Z}^2$ が $\text{Z}^3-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、 $\text{Z}^3$ が単結合または炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよいアルキレンである、請求項3に記載のケイ素化合物。

- 20 17. すべての $\text{R}^1$ がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ がメチルであり；Aが式(2-2)で示される基であり；そして、式(2-2)において、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ がエチルであり、 $\text{Z}^1$ が $-\text{CH}_2-$ であり、 $\text{Z}^2$ が $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、そしてaが0である、請求項3に記載のケイ素化合物。

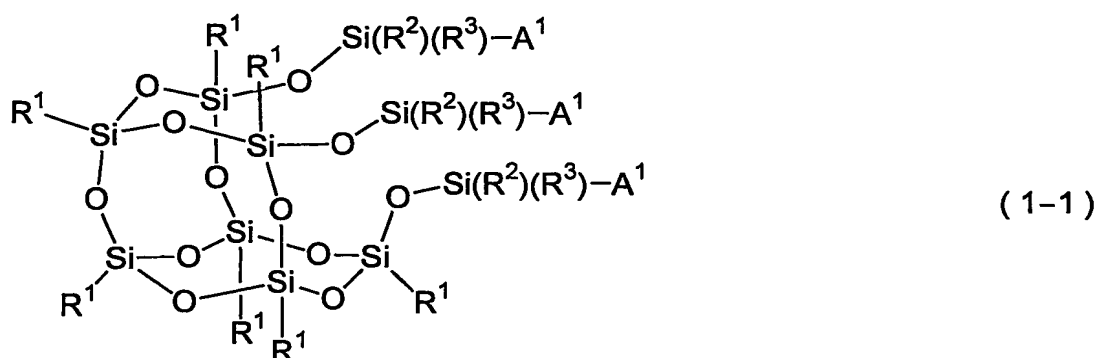
- 25 18. すべての $\text{R}^1$ が炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、

任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と炭素原子の数が1～8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、Aが式(2-3)で示される基である、請求項3に記載のケイ素化合物。

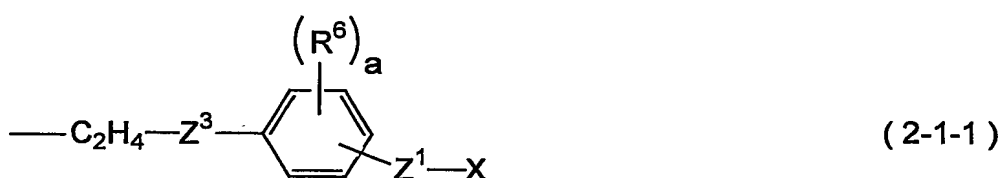
19. すべての $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；Aが式(2-3)で示される基であり；そして、式(2-3)における $Z^4$  が炭素原子の数が2～10であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレンである、請求項3に記載のケイ素化合物。

20. すべての $R^1$  がフェニルおよび3, 3, 3-トリフルオロプロピルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルであり；Aが式(2-3)で示される基であり；そして、式(2-3)において、 $Z^4$  が $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_2H_4-O-C_3H_6-$ であり、 $R^7$  および  $R^8$  がメチルであり、そして $X^1$  が臭素である、請求項3に記載のケイ素化合物。

21. 工程(a)について工程(b)を実施することを特徴とする、式(1-1)で示されるケイ素化合物の製造方法：



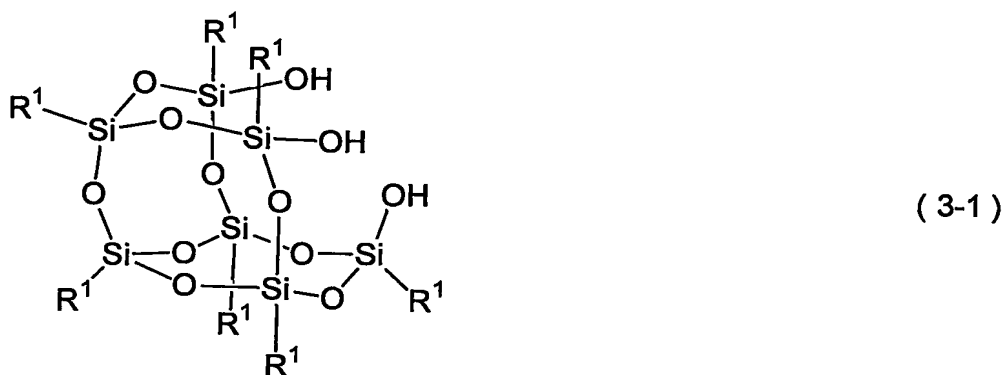
- ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が  $1 \sim 40$  であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は  $1 \sim 8$  の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^1$  は式 (2-1-1) で示される基である：



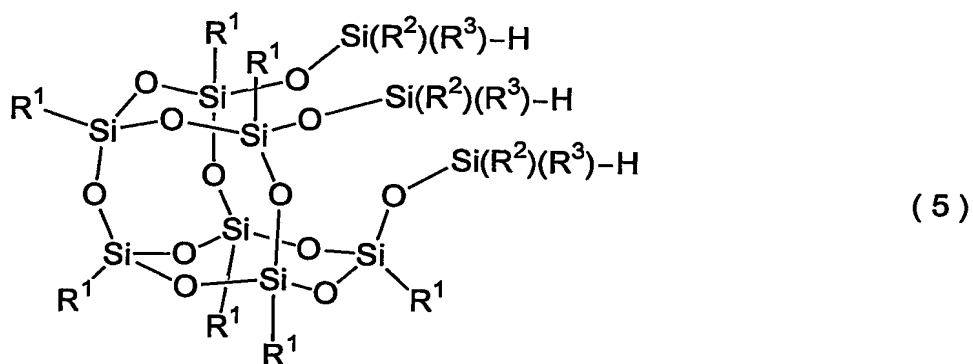
- ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が  $1 \sim 3$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合または炭素原子の数が  $1 \sim 8$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は  $1 \sim 3$  の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は  $0 \sim 2$  の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

## &lt;工程 (a) &gt;

式 (3-1) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることにより、式 (5) で示される化合物を得る工程：



5

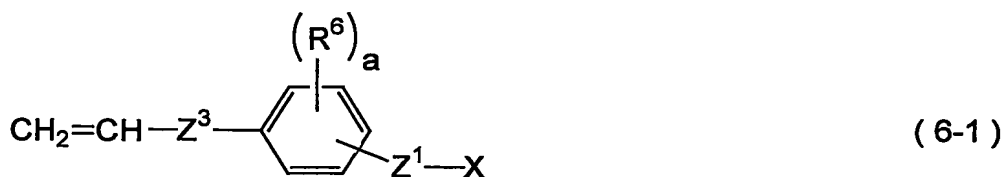


ここに、これらの式における  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、式 (1-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有する；

## 10 &lt;工程 (b) &gt;

遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-1) で示され

る化合物を反応させ、式（１－１）で示されるケイ素化合物を得る工程：

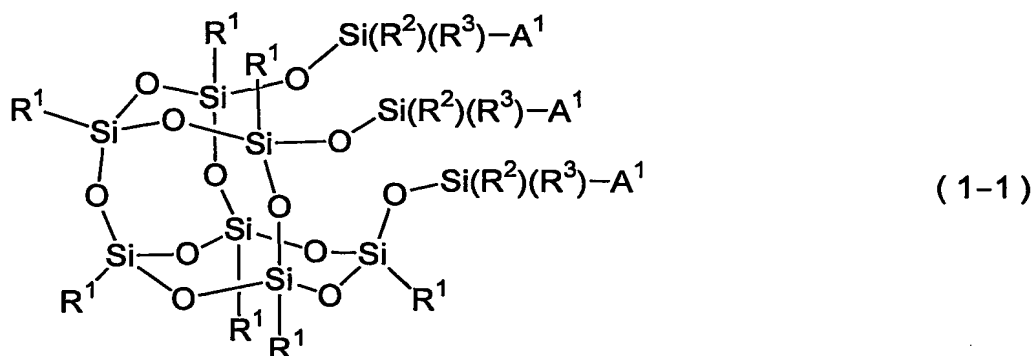


ここに、この式における記号は式（２－１－１）におけるそれぞれの記号と同一の意味を有し、置換基の結合位置は式（２－１－１）における置換基の結合位置と同一である。

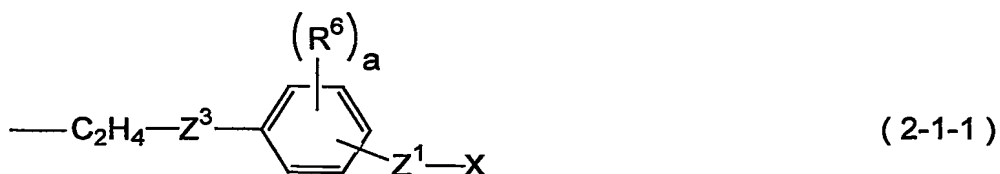
22. すべての $R^1$ が炭素原子の数が１～８であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、  
 10 任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、１～４の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$ および $R^3$ が１～８の炭素原子を有  
 15 するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項２１に記載の製造方法。

23. すべての $R^1$ がエチル、３，３，３－トリフルオロプロピル、２－メチルプロピル、２，４，４－トリメチルペンチル、トリデカフルオロー１，１，２，２－テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェ  
 20 ニルから選択される同一の基であり； $R^2$ および $R^3$ がメチルである、請求項２１に記載の製造方法。

24. 工程（ｃ）について工程（ｂ）を実施することを特徴とする、式（１－１）で示されるケイ素化合物の製造方法：



- ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が  $1 \sim 40$  であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=C$
- 5  $H-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は  $1 \sim 8$  の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^1$  は式 (2-1-1) で示される基である：
- 10



- ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が  $1 \sim 3$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合または炭素原子の数が  $1 \sim 8$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は  $1 \sim 3$  の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は  $0 \sim 2$  の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位
- 15

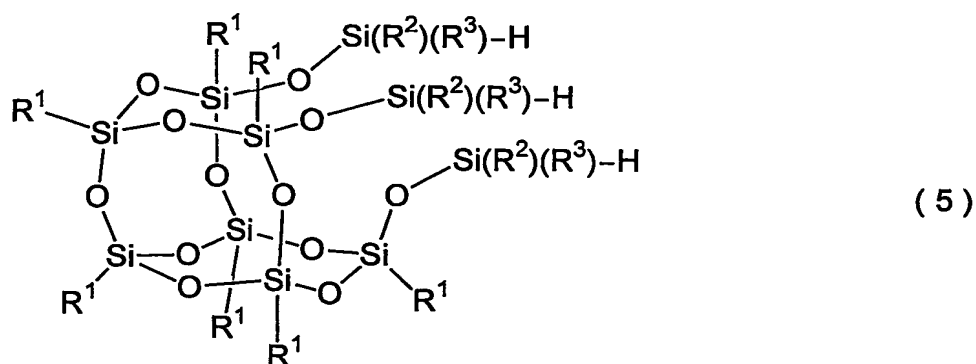
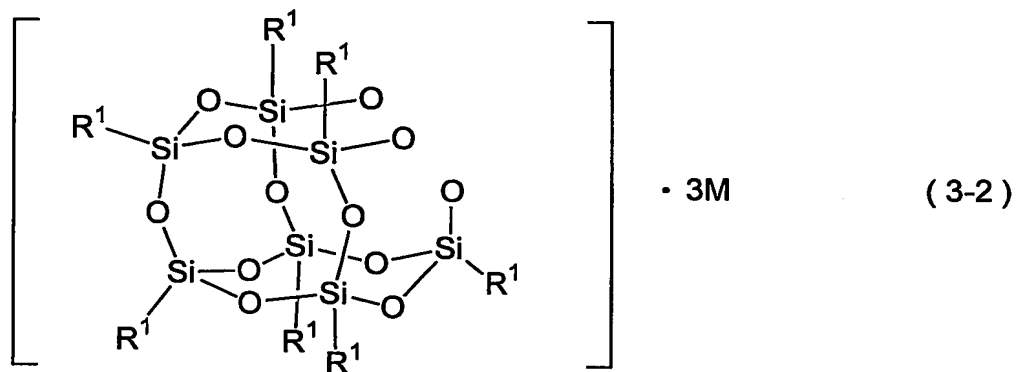


置は $Z^1$  および $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

<工程 (c) >

式 (3-2) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることにより、式 (5) で示される化合物を得る工程：

5

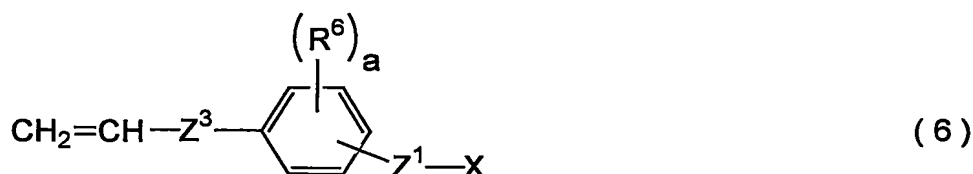


ここに、これらの式にいて、 $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  は式 (1-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；Mは1価のアルカリ金属原子である。

10

## &lt;工程 (b) &gt;

遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-1) で示される化合物を反応させ、式 (1-1) で示されるケイ素化合物を得る工程：



5

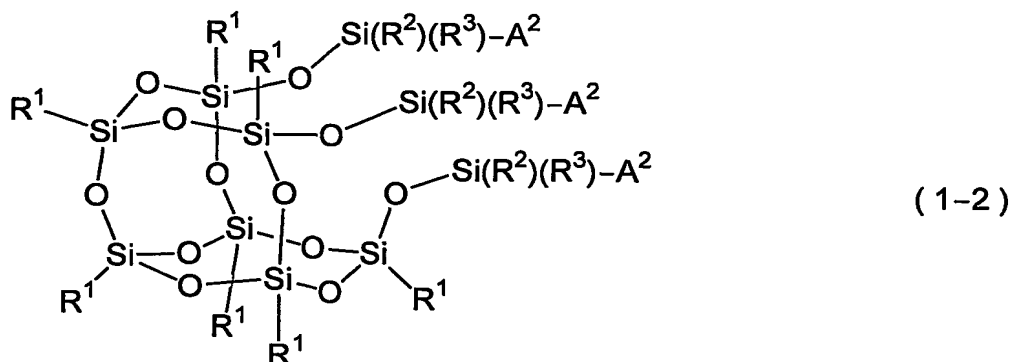
ここに、この式における記号は式 (2-1-1) におけるそれぞれの記号と同一の意味を有し；置換基の結合位置は式 (2-1-1) における置換基の結合位置と同一である。

25. すべての  $\text{R}^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項 24 に記載の製造方法。

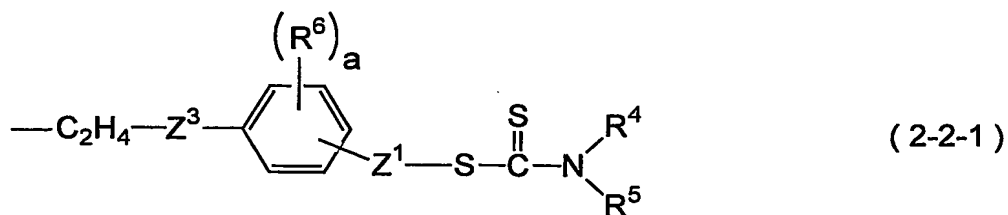
26. すべての  $\text{R}^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  がメチルである、請求項 24 に記載の製造方法。

27. 式 (1-1) で示されるケイ素化合物と式 (7) で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造

方法：

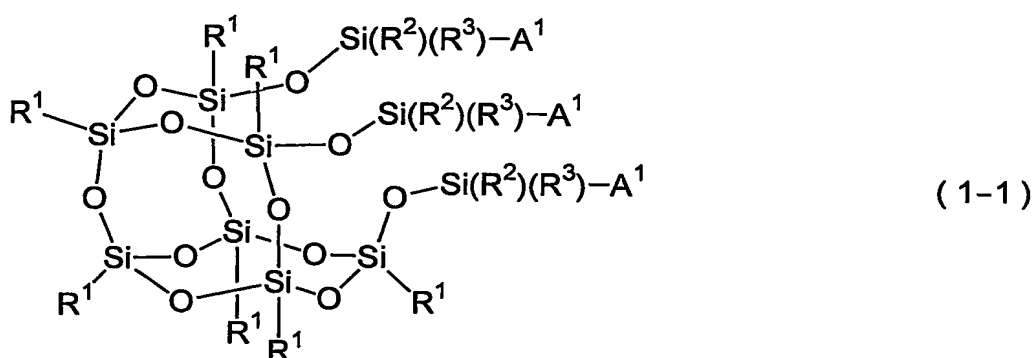


- ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が 1 ～ 40 であり、任意の水素が
- 5 フッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるア
- 10 リールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1 ～ 8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり； $A^2$  は式 (2-2-1) で示される基である：

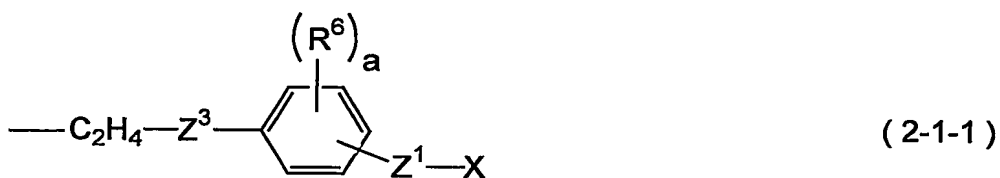


- 15 ここに、 $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、1 ～ 12 の炭素原子を有するアルキル、5 ～ 10 の炭素原子を有するシクロアルキルまたは 6 ～ 10 の炭素原子を有するアリールであり、そして  $R^4$  および  $R^5$  は互いに結合して N と共に環を形成してもよく； $Z^1$  は炭素原子の数が 1 ～ 3 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置

- き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1～8 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は 1～3 の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は 0～2 の整数であり； $X$  はハロゲンであり；ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり；そして、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；



- ここに、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は式 (1-2) におけるこれらの記号と同一の意味を有し； $A^1$  は式 (2-1-1) で示される基である；



- ここに、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $R^6$  および  $a$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し； $X$  はハロゲンであり；ベンゼン環への  $Z^1$  および  $R^6$  の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一である；

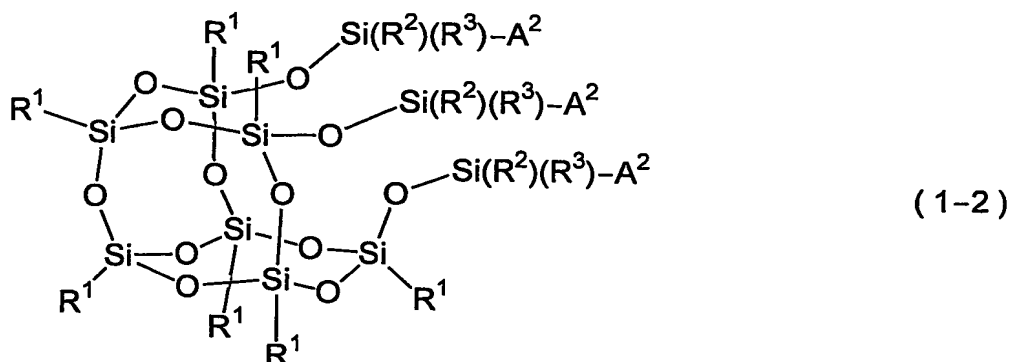


ここに、 $R^4$  および  $R^5$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し； $M^1$  は周期律表第 1 族または第 2 族の金属元素であり；そして、 $p$  は M の原子価と同じ値である。

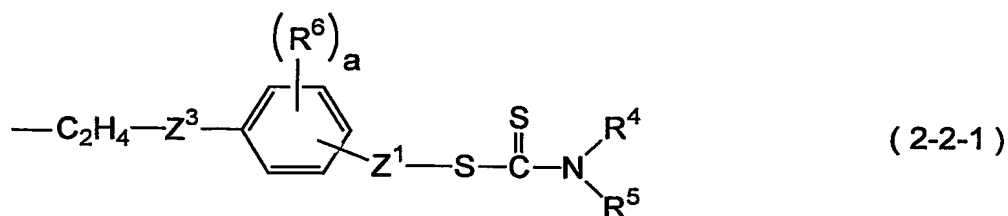
28. すべての  $R^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項 27 に記載の製造方法。

29. すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、請求項 27 に記載の製造方法。

30. 工程 (a) または工程 (c) によって式 (5) で示される化合物を得、さらに工程 (d) について工程 (e) を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法：



- ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が  $1 \sim 40$  であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=C$
- 5  $H-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は  $1 \sim 8$  の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^2$  は式 (2-2-1) で示される基である：
- 10

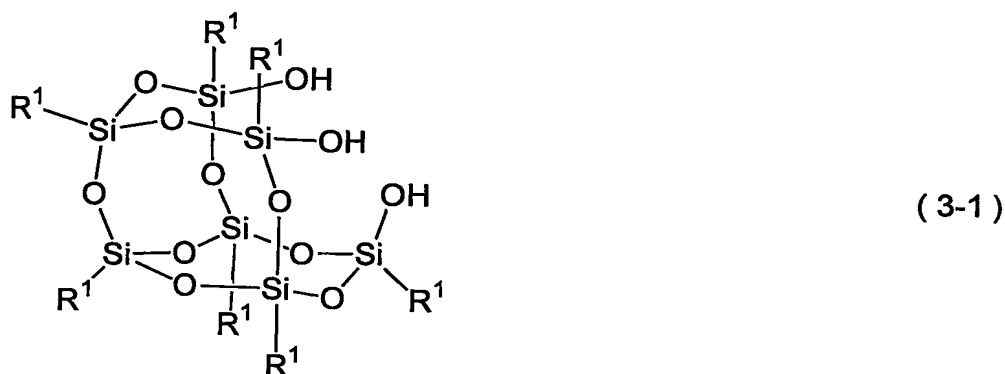


- ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が  $1 \sim 3$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が  $1 \sim 8$  であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、 $1 \sim 12$  の炭素原子を有するアルキル、 $5 \sim 10$  の炭素原子を有するシクロアルキルまたは 6
- 15

- ～10の炭素原子を有するアリールであり、そして $R^4$  および $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；そして、ベンゼン環への $Z^1$  の結合位置は $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は $Z^1$  および $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

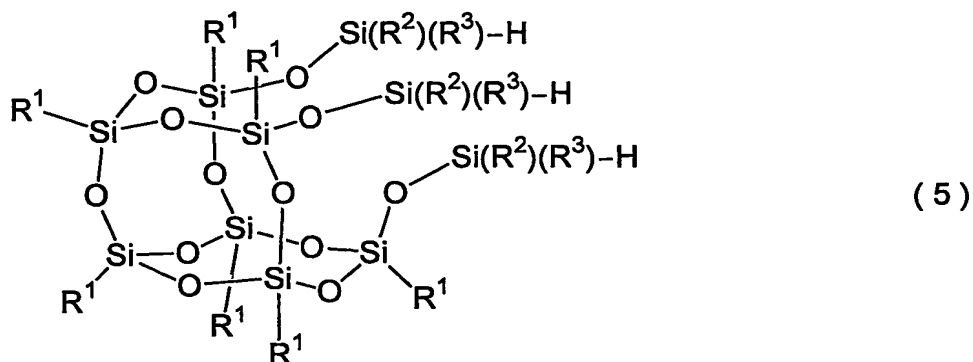
<工程 (a) >

式 (3-1) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることにより、式 (5) で示される化合物を得る工程：



10

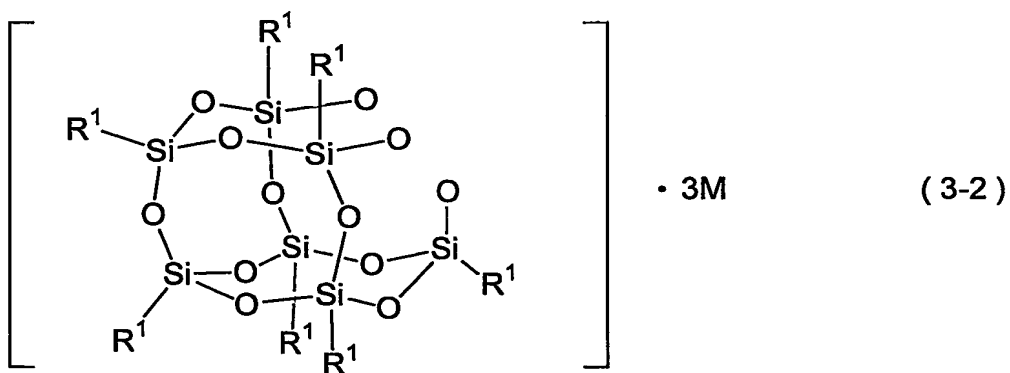




ここに、これらの式における $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  は、式(1-2)におけるこれらの記号と同一の意味を有する；

5 <工程(c)>

式(3-2)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることにより、式(5)で示される化合物を得る工程；

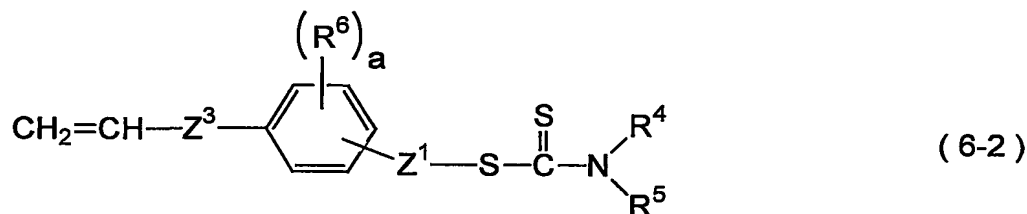
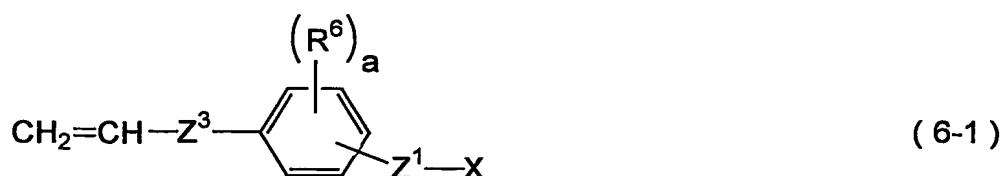


- 10 ここに、 $R^1$  は式(1-2)における $R^1$  と同一の意味を有し、Mは1価のアルカリ金属原子である；

<工程(d)>

式(6-1)で示される化合物と式(7)で示される化合物とを反応させて、式(6-2)で示される化合物を得る工程。





- 5 ここに、これらの式における  $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{R}^6$ 、 $a$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；ベンゼン環への  $\text{Z}^1$  および  $\text{R}^6$  の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一であり； $\text{X}$  はハロゲンであり； $\text{M}^1$  は周期律表第1族または第2族の金属元素であり；そして、 $p$  は  $\text{M}^1$  の原子価と同じ値である；
- 10 <工程 (e)>

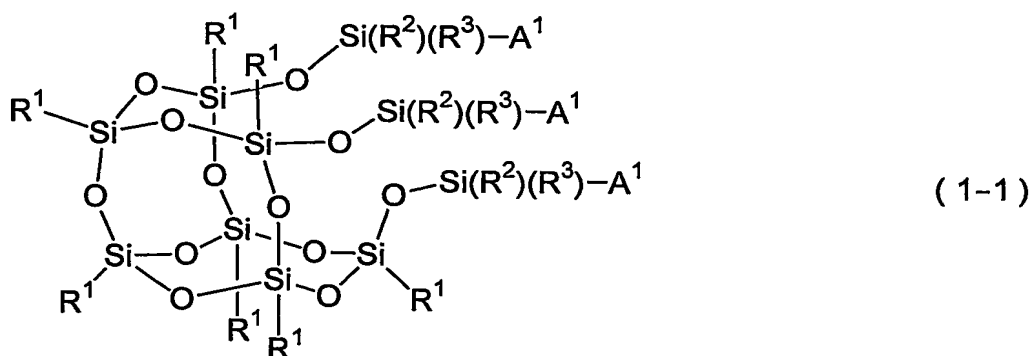
遷移金属触媒の存在下で、式 (5) で示される化合物に式 (6-2) で示される化合物を反応させ、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程。

31. すべての  $\text{R}^1$  が炭素原子の数が1~8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-\text{CH}_2-$  が  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、
- 15 シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1~4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-\text{C}$

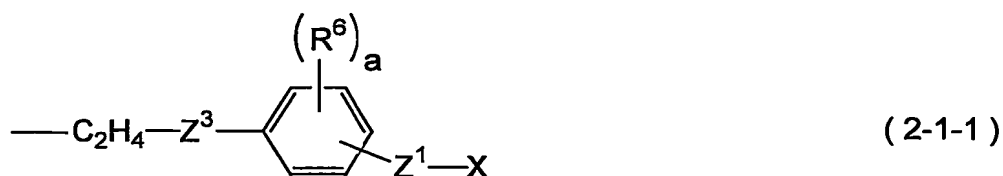
H<sub>2</sub>—が—O—で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項30に記載の製造方法。

5        32.    すべてのR<sup>1</sup> がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> がメチルである、請求項30に記載の製造方法。

10        33.    工程(f)に次いで工程(g)を実施することを特徴とする、式(1-1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



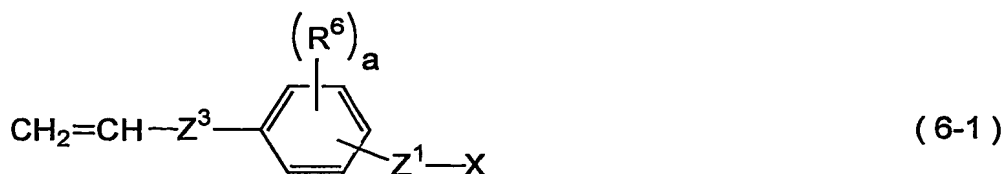
ここに、それぞれのR<sup>1</sup> は水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—、—CH=CH—、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の—CH<sub>2</sub>—が—O—または—CH=CH—で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり；R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、A<sup>1</sup> は式(2-1-1)で示される基である：

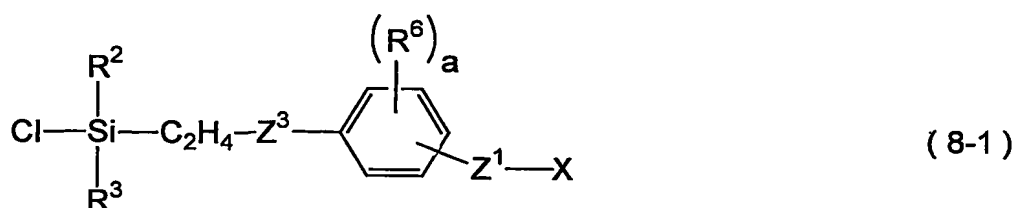


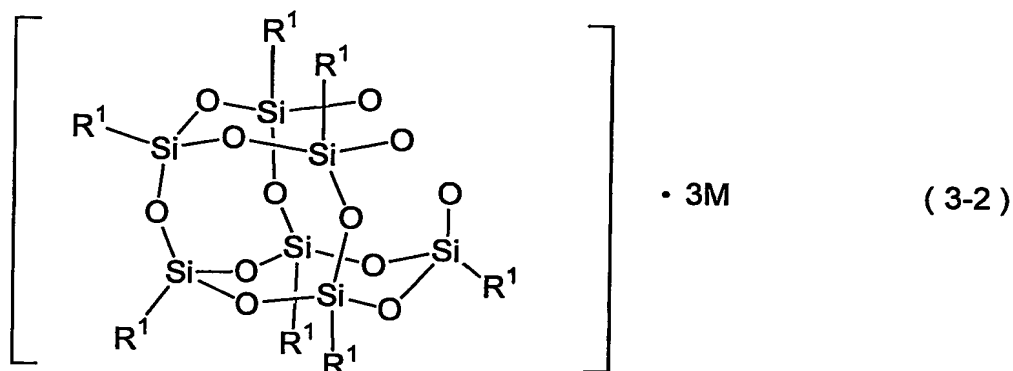
ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が 1～3 であって任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1～8 であって任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  が  $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$  または  $\text{---OCO---}$  で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^6$  は 1～3 の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は 0～2 の整数であり； $X$  はハロゲンであり；そして、ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

10 <工程 (f)>

遷移金属触媒の存在下で、式 (4) で示される化合物と式 (6-1) で示される化合物とを反応させて、式 (8-1) で示される化合物を得る工程：



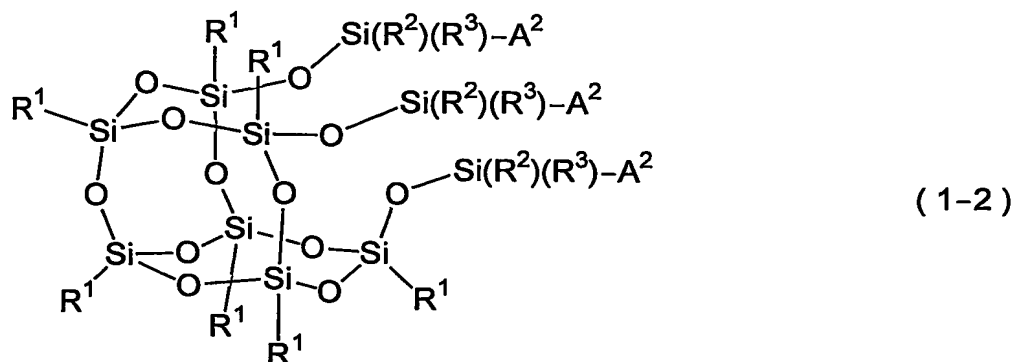




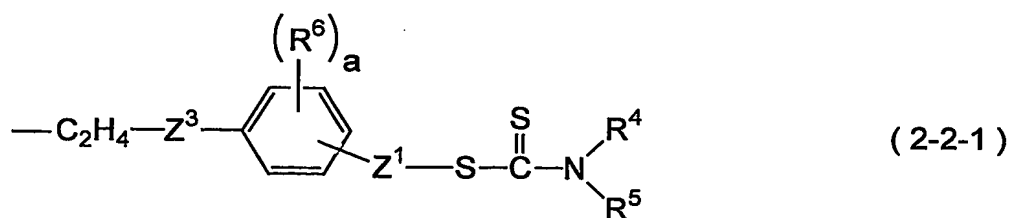
ここに、これらの式において、 $R^1$  は式 (1-1) における  $R^1$  と同一の意味を有し； $M$  は 1 価のアルカリ金属原子である。

- 5            34.    すべての  $R^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、
- 10          アルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  が 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項 33 に記載の製造方法。
- 15            35.    すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、請求項 33 に記載の製造方法。
- 20            36.    工程 (d) によって式 (6-2) で示される化合物を得、さらに工程 (h) に次いで工程 (i) を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示さ

れるケイ素化合物の製造方法：



- ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1～40であり、任意の水素が  
 5 フッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるア  
 10 リールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$ および $R^3$ は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^2$ は式(2-2-1)で示される基である：



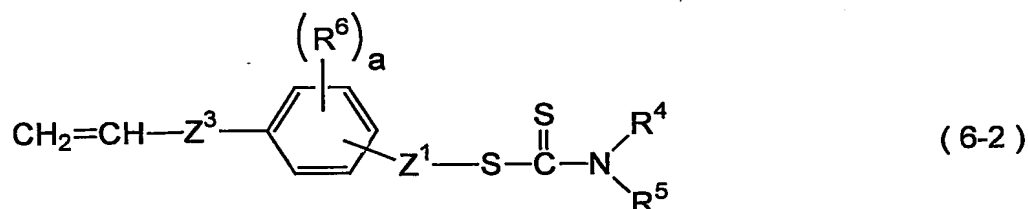
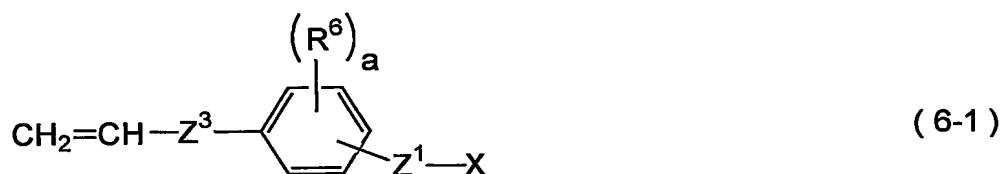
- 15 ここに、 $Z^1$ は炭素原子の数が1～3であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$ は単結合、または炭素原子の数が1～8であって任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $R^4$ および $R^5$ は独立して水素、1～12の炭

- 素原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして $R^4$  および $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；そして、ベンゼン環への $Z^1$  の結合位置は $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は $Z^1$  および $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；

<工程 (d) >

式 (6-1) で示される化合物と式 (7) で示される化合物とを反応させて、式 (6-2) で示される化合物を得る工程。

10

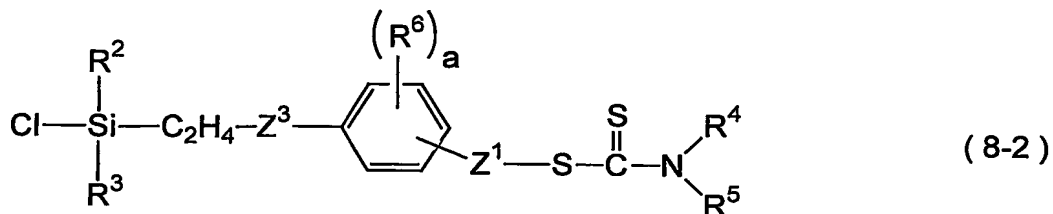


- ここに、これらの式における $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $R^6$ 、 $a$ 、 $R^4$  および $R^5$  は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；ベンゼン環への $Z^1$  および $R^6$  の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一であり； $X$  はハロゲンであり； $M^1$  は周期律表第1族または第2族の金属元素であり；そして、 $p$  は $M^1$  の原子価と同じ値である；
- 15

## &lt;工程 (h) &gt;

遷移金属触媒の存在下で、式 (6-2) で示される化合物と式 (4) で示される化合物とを反応させ、式 (8-2) で示される化合物を得る工程：

5



ここに、これらの式において、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は式 (1-2) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；その他の記号は式 (2-2-1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し；そして、ベンゼン環への $\text{Z}^1$ および $\text{R}^6$ の結合位置は式 (2-2-1) におけるこれらの結合位置と同一である；

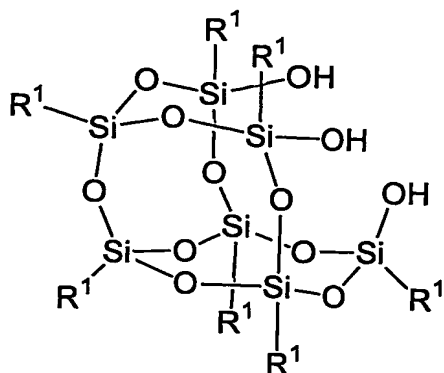
10

## &lt;工程 (i) &gt;

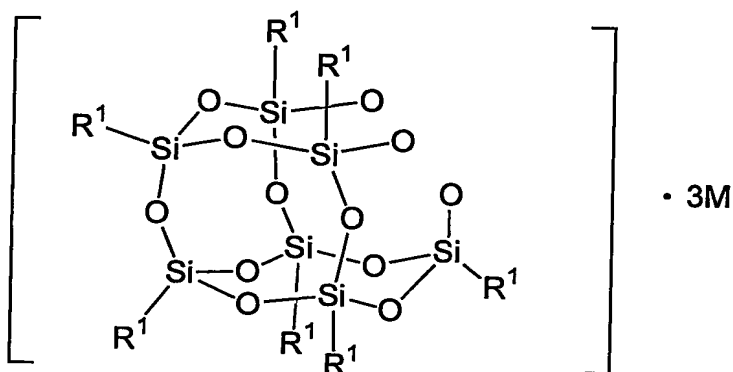
式 (8-2) で示される化合物と、式 (3-1) で示される化合物または式 (3-2) で示される化合物とを反応させて、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程：

15





(3-1)



(3-2)

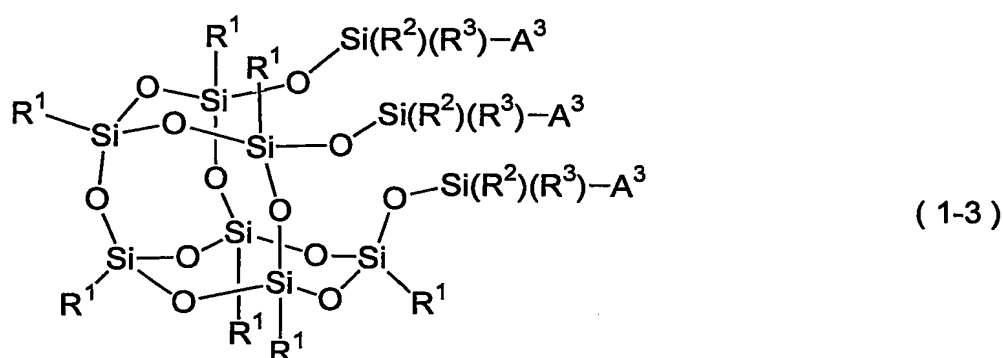
ここに、これらの式において、R<sup>1</sup> は式 (1-2) における R<sup>1</sup> と同一の意味を  
 5 有し；そして、Mは1価のアルカリ金属原子である。

37. すべての R<sup>1</sup> が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素  
 で置き換えられてもよく、そして任意の -CH<sub>2</sub>- が -O-、-CH=CH-、  
 シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、  
 任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル  
 10 、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアル  
 キル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の -C  
 H<sub>2</sub>- が -O- で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアル  
 キルから選択される同一の基であり；R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> が 1～8の炭素原子を有  
 するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である

、請求項 36 に記載の製造方法。

38. すべての  $R^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロー 1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  がメチルである、請求項 36 に記載の製造方法。

39. 式 (9) で示される化合物に式 (10) で示される化合物を反応させることを特徴とする、式 (1-3) で示されるケイ素化合物の製造方法：



10

ここに、それぞれの  $R^1$  は水素、炭素原子の数が 1～40 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および置換もしくは非置換のアリール基と任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1～8 の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $A^3$  は式 (2-3) で示される基である：

20

$$\text{---Z}^4\text{---O---C(=O)---C(R}^7\text{)(R}^8\text{)---X}^1 \quad (2-3)$$

ここに、 $Z^4$  は2～20の炭素原子を有するアルキレンまたは3～8の炭素原子を有するアルケニレンであり、そしてこれらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく； $R^7$  は水素、1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリール、または7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $R^8$  は1～20の炭素原子を有するアルキル、6～20の炭素原子を有するアリールまたは7～20の炭素原子を有するアリールアルキルであり；そして、 $X^1$  はハロゲンである；

$$\begin{array}{c}
 R^1 \\ | \\ Si-O-Si-R^1 \\ | \quad | \\ O \quad O-Si(R^2)(R^3)-Z^4-OH \\ / \quad \backslash \\ O \quad O-Si(R^2)(R^3)-Z^4-OH \\ | \quad | \\ O \quad O-Si(R^2)(R^3)-Z^4-OH \\ / \quad \backslash \\ O \quad O-Si(R^2)(R^3)-Z^4-OH \\ | \quad | \\ R^1 \quad R^1 \\ | \quad | \\ R^1 \quad R^1
 \end{array}
 \tag{9}$$
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}^7 \\ \parallel \quad | \\ \text{X}^2 - \text{C} - \text{C} - \text{X}^1 \\ | \\ \text{R}^8 \end{array} \quad (10)$$

ここに、式(9)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および $Z^4$  は式(1-3)におけるこれらの記号と同一の意味を有し；式(10)において、 $R^7$ 、 $R^8$  および $X^1$  は式(2-3)におけるこれらの記号と同一の意味を有し； $X^2$  はハロゲンである。

40. すべての  $R^1$  が炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素

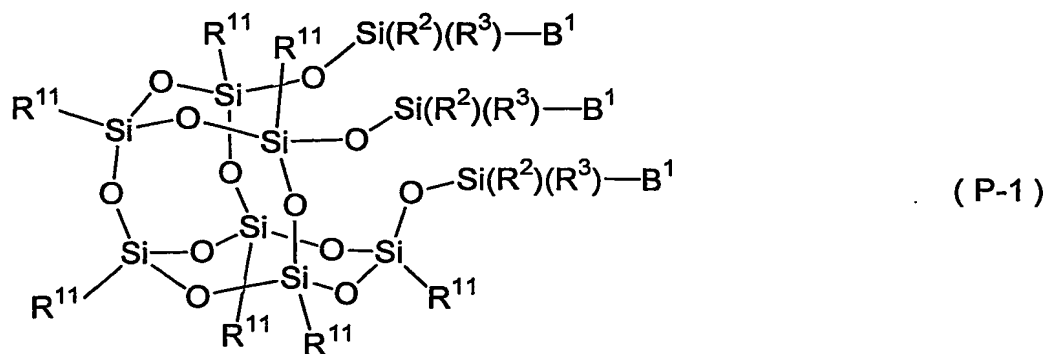
で置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  が1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である、請求項39に記載の製造方法。

41. すべての $\text{R}^1$  がエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  がメチルである、請求項39に記載の製造方法。

42. 請求項1に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

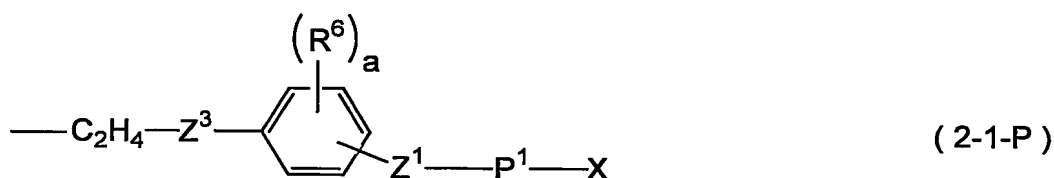
43. 請求項3に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

44. 式(P-1)で示される重合体。



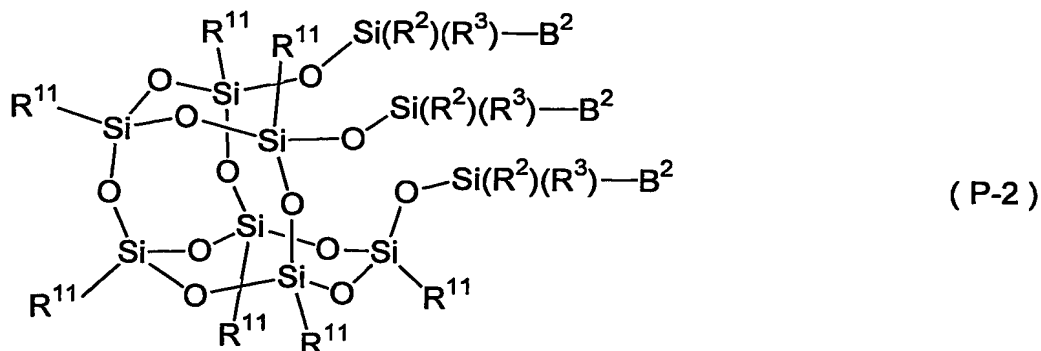
ここに、すべての $\text{R}^1$  は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で

- 置き換えられてもよく、そして任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $\text{B}^1$  は式(2-1-P)で示される基である：

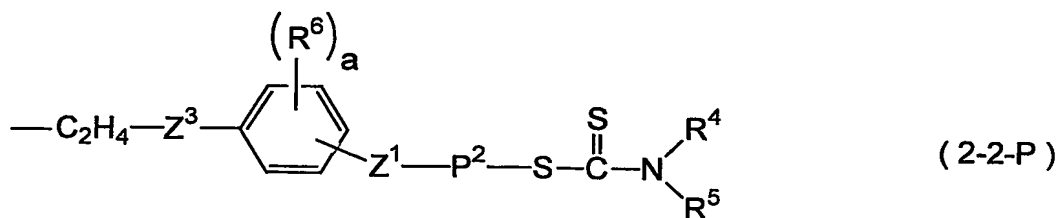


- ここに、 $\text{Z}^1$  は炭素原子の数が1～3であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{Z}^3$  は単結合、または炭素原子の数が1～8であって任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよいアルキレンであり； $\text{R}^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり； $\text{X}$  はハロゲンであり；ベンゼン環への $\text{Z}^1$  の結合位置は $\text{Z}^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $\text{R}^6$  の結合位置は $\text{Z}^1$  および $\text{Z}^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置であり；そして、 $\text{P}^1$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

45. 式 (P-2) で示される重合体。



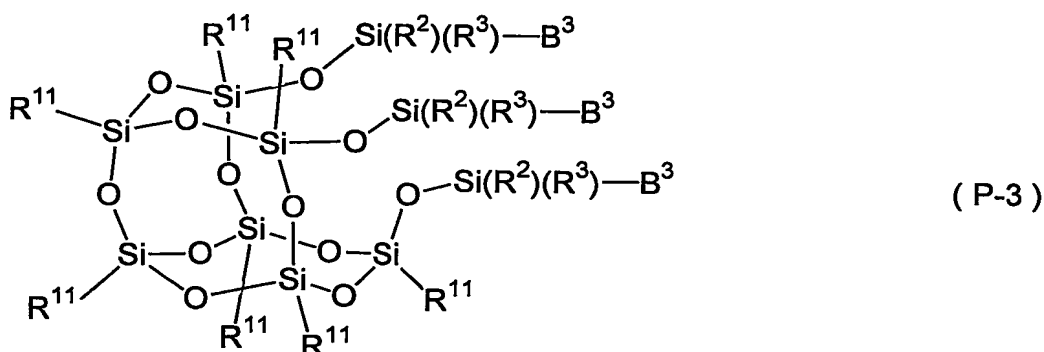
ここに、すべての  $R^{11}$  は炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で  
 5 置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シ  
 クロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任  
 意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、  
 非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアル  
 キル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH$   
 10  $_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアル  
 キルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  は 1～8 の炭素原子を有す  
 るアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；  
 そして、 $B^2$  は式 (2-2-P) で示される基である：



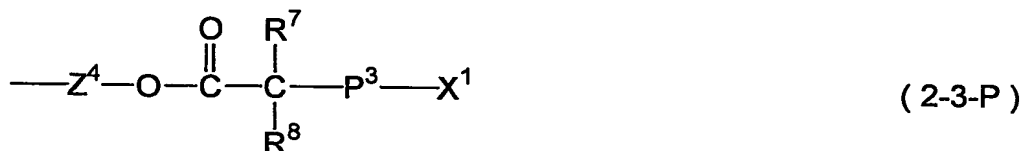
ここに、 $Z^1$  は炭素原子の数が 1～3 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き  
 換えられてもよいアルキレンであり； $Z^3$  は単結合、または炭素原子の数が 1～  
 8 であって任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換え

られてもよいアルキレンであり； $R^4$  および  $R^5$  は独立して水素、1～12の炭素原子を有するアルキル、5～10の炭素原子を有するシクロアルキルまたは6～10の炭素原子を有するアリールであり、そして  $R^4$  および  $R^5$  は互いに結合してNと共に環を形成してもよく； $R^6$  は1～3の炭素原子を有するアルキルであり； $a$  は0～2の整数であり；ベンゼン環への  $Z^1$  の結合位置は  $Z^3$  の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 $R^6$  の結合位置は  $Z^1$  および  $Z^3$  のそれぞれの結合位置を除く任意の位置であり；そして、 $P^2$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

46. 式 (P-3) で示される重合体。



ここに、すべての  $R^{11}$  は炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、非置換のナフチル、および任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル基と任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよいアルキレン基とで構成されるフェニルアルキルから選択される同一の基であり； $R^2$  および  $R^3$  は1～8の炭素原子を有するアルキル、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基であり；そして、 $B^3$  は式 (2-3-P) で示される基である：



ここに、 $Z^4$  は 2 ～ 20 の炭素原子を有するアルキレンまたは 3 ～ 8 の炭素原子を有するアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおける  
 5 任意の  $\text{---CH}_2\text{---}$  は  $\text{---O---}$  で置き換えられてもよく； $R^7$  は水素、1 ～ 20 の炭素原子を有するアルキル、6 ～ 20 の炭素原子を有するアリールまたは 7 ～ 20 の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $R^8$  は 1 ～ 20 の炭素原子を有するアルキル、6 ～ 20 の炭素原子を有するアリールまたは 7 ～ 20 の炭素原子を有するアリールアルキルであり； $X^1$  はハロゲンであり；そして、 $P^3$  は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。  
 10

47. 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 44 に記載の重合体。

48. 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 45 に記載の重合体。

15 49. 付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 46 に記載の重合体。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11856

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/21, C08F4/40, C08G77/38, 77/442

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/21, C08F4/40, C08G77/38, 77/442

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/10871 A1 (HYBRID PLASTICS), 15 February, 2001 (15.02.01), Full text; particularly, page 4 & AU 200065244 A & EP 1208105 A1 & KR 2002059354 A & CN 1377361 A & JP 2003-510337 A	1-49
Y	WO 00/76634 A1 (GAS SEPARATION TECHNOLOGY, INC.), 21 December, 2000 (21.12.00), Full text; particularly, page 15 & AU 200058695 A & EP 1202791 A1 & US 6425936 B1 & US 2003/0033931 A1 & US 6558455 B2	1-49

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11856

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-67290 A (Akademie der Wissenschaften der DDR), 07 March, 1990 (07.03.90), Full text & EP 348705 A & DD 281603 A & DD 281604 A & DD 281608 A	1-49
P, X	WO 03/052014 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH.), 26 June, 2003 (26.06.03), Full text; particularly, page 39 & DE 10249453 A1	1
A	WO 02/059208 A1 (Asahi Kasei Corp.), 01 August, 2002 (01.08.02), Full text (Family: none)	1-49
A	WO 01/46295 A1 (HYBRID PLASTICS), 28 June, 2001 (28.06.01), Full text & AU 200129109 A	1-49